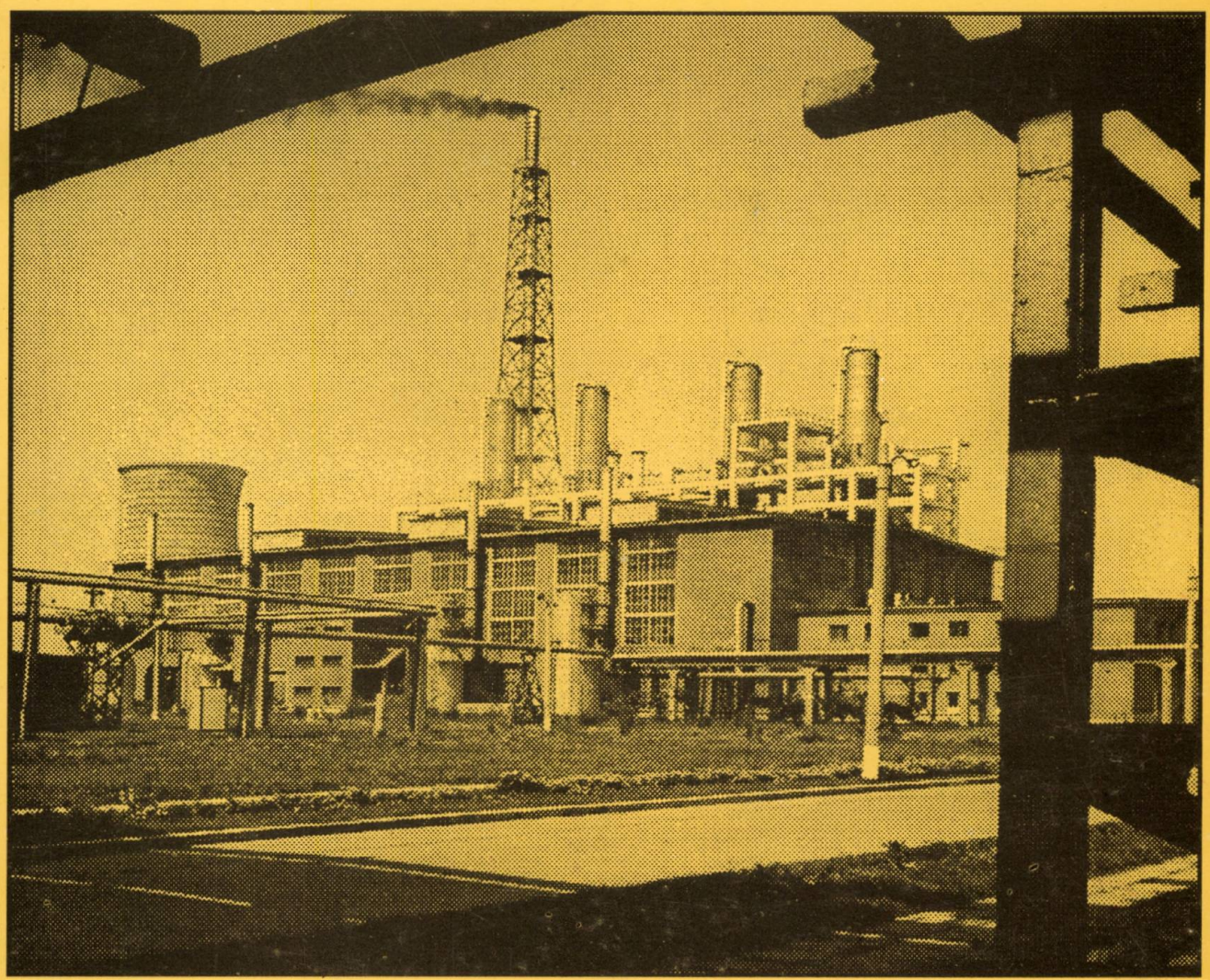
E 1446

iulie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(7) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

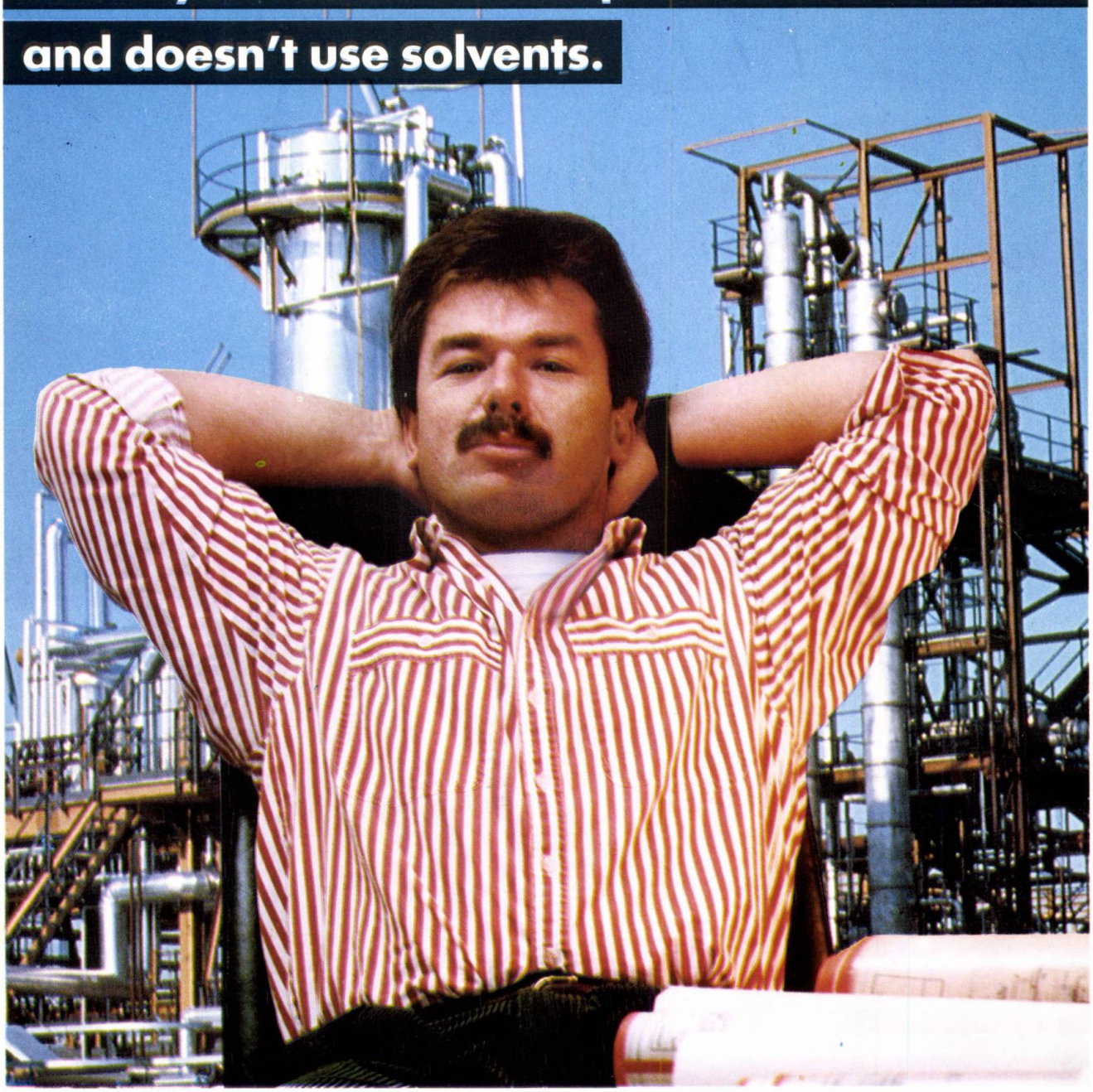
7'94

# REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

# Our Crystallization Plant just runs and runs ...

## and doesn't use solvents.



You can purify organics to ppm levels using Sulzer Chemtech's Fractional Crystallization Process. Without solvents and without crystal slurries. More than twenty industrial plants are operating round the clock, reliably and efficiently. Emission free and troublefree. There is no scale up risk with this Process. With one drum of feed we can run pilot tests to determine capital and operating costs.

Or, if you need tonnage samples, you can rent our mobile demonstration plant. Just let it run while you test market ultra pure product. Sulzer Chemtech designs and builds crystallization plants worldwide.

**SULZER CHEMTECH**

**Fractional Crystallization**

CTIIe-4

Sulzer Chemtech Ltd, P.O. Box, CH-9470 Buchs, Switzerland, Phone (...41)81-756 03 11, Fax (...41)81-756 40 12

For further information please contact:
Sulzer Bucuresti, Bd. G-ral Averescu Nr. 12, Bloc 80A, Scara B, Et. III, Ap. 35, Sector 1, R-71316 Bucuresti
Phone 01/312 97 01, Fax 01/312 95 82

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

iulie 1994
vol. 45, pag. 527-638
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (7) 527-638 (1994)
ISSN 0034-7752

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS ONSZÁGOS KÖZPONT 1953

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

7

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOŞ (redactor de rubrică)


| | | |
|---|---|---|
| S. MAGER | 531-541 | 75 de ani de învăţământ chimic românesc la "Alma Mater Napocensis" |
| S. GOCAN | 545-547 | Candin Liteanu-personalitate de seamă în chimia analitică |
| G. ANDREI, M. MORARU, C. ANDREI, I. HOGEA, S. PIŢĂ şi M. ROŞCA | 548-553 | Compozite poliolefinice cu absorberi IR |
| I. PREJMEREANU, I. SEBE şi L. FLORU | 554-559 | Siteze de *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline. II. Reacţia diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei cu aminele |
| R. VÂLCEANU, C.M. DAVIDESCU şi A. POPA | 560-566 | Sinteza sării de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "gel" |
| E. BĂRBULESCU, O. CUZA şi D. TĂNASE | 567-570 | Reacţia unor esteri ai acidului 2-cloropropionic cu piridine |
| T. LASZLO | 571-577 | O nouă încercare de modelare a fenomenului solubilităţii |
| I. IONESCU, V. SĂVESCU şi D. CIOROIANU | 578-582 | Date de echilibru lichid-vapori pentru sistemul acetat de vinil-benzen |
| R. DIMA şi O. FLOAREA | 583-587 | Valorificarea minereurilor de sulf. V. Arderea directă a minereului de sulf în strat mobil |
| G. JINESCU, D. LAVRIC şi M. CRIVINEANU | 588-595 | Studiul experimental privind transferul termic într-un schimbător de căldură de mare compactitate |
| M. PLENICEANU | 596-599 | Noi electrozi cu membrană lichidă pentru dozarea potenţiometrică a cuprului |
| C. MĂRUŢOIU, R. CONSTANTINESCU şi F. DOGAR | 600-603 | Caracterizarea silicagelului chimic legat pe bază de R-$NH_2$ utilizat în cromatografia pe strat subţire |
| A. F. DĂNEŢ şi M. CHEREGI | 604-610 | Aplicaţii ale analizei prin injectare în flux la controlul "on-line" al unor procese industriale |
| D. COSTACHE | 611-613 | Studiul cineticoanalitic al reacţiei Orange G-bromat de potasiu-ioni de vanadiu |
| M. NICOLA şi T. BADEA | 614-619 | Comportarea la coroziune a unor metale în alcooli impurificaţi. II. Impurificator acid acetic |
| S. CREŢU, S. VIŞAN şi R. MOISESCU | 620-625 | Studiul experimental asupra eficienţei de inhibare a coroziunii clorhidrice determinată de boraţi şi fosfaţi de alchilcianamine |


Biotehnologie 626 • Brevete 635 • Conjunctură economică 635 • Cronică 542, 570 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 633

# CONTENTS

S. MAGER
**75 Years of Romanian Chemical Education at "Alma Mater Napocensis"** 531
S. GOCAN
**Candin Liteanu-Important Personality in Analytical Chemistry** 545
G. ANDREI, M. MORARU, C. ANDREI, I. HOGEA, S. PIȚĂ, M. ROȘCA
**Polyolefine Composites with IR Absorbers** 548
I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
***s*-Triazine-$\Delta^2$-Pyrazoline Syntheses.**
**II. Dichloro-*s*-Triazine -$\Delta^2$-Pyrazoline Reaction with Amines** 554
R. VÂLCEANU, C.M. DAVIDESCU, A. POPA
**Synthesis of the Triphenylphosphonium Salt Grafted on Gel-Type Styrene-Divinylbenzene Copolymers** 560
E. BĂRBULESCU, O. CUZA, D. TĂNASE
**2-Chloropropionic Acid Esters Reaction with Pyridine** 567
T. LASZLO
**A New Attempt to Model the Solubility Phenomenon** 571
I. IONESCU, V. SĂVESCU, D. CIOROIANU
**Liquid-Vapour Equilibrium Data for the Vinyl-Benzene Acetate System** 578
R. DIMA, O. FLOAREA
**Sulphur Ores Turning to High Value.**
**V. Direct Burning of the Sulphur Ore in Mobil Layer** 583
G. JINESCU, D. LAVRIC, M. CRIVINEANU
**An Experimental Study upon the Thermal Transfer in a Highly Compact Heat Enchanger** 588
M. PLENICEANU
**New Liquid-Membrane Electrodes for Copper Potentiometric Dosage** 596
C. MĂRUȚOIU, R. CONSTANTINESCU, F. DOGAR
**Characterization of Silicagel Chemically Bonded Based on R-$NH_2$, Used for Thin Layer Chromatography** 600
A. DĂNEȚ, M. CHEREGI
**Application of the Flow-Stream Injection Analysis to the "On - Line" Control of Industrial Processes** 604
D. COSTACHE
**A Kinetic-Analytical Study of the Orange G-Potassium Bromate-Vanadium Ions Reaction** 611
M. NICOLA, T. BADEA
**Corrosion-Behaviour of Some Metals in Impurified Alcohols.**
**II. Acetic Acid as Contaminant** 614
S. CREȚU, S. VIȘAN
**An Experimental Study on the Alkyl-Cyanamine Phosphates**
**and Borates Inhibition Efficiency upon the Hydrochloric Corrosion** 620

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

S. MAGER
**75 années d'enseignement chimique roumain à " Alma Mater Napocensis"** 531
S. GOCAN
**Candin Liteanu-une personalité importante pour la chimie analytique** 545
G. ANDREI, M. MORARU, C. ANDREI, I. HOGEA, S. PIȚĂ, M. ROȘCA
**Composites polyoléfiniques à l'absorber IR** 548
I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
**Synthèse de *s*-triazin-$\Delta^2$-pyrazolines.**
**II. Réactino du dichlor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pyrazoline à amines** 554
R. VÂLCEANU, C.M. DAVIDESCU, A. POPA
**Synthèse du sel triphénylfosfonique greffé sur copolymères styrène-divinylebenzène de type "gel"** 560
E. BĂRBULESCU, O. CUZA, D. TĂNASE
**Réaction de quelques esters de l'acide 2-chlorpropionique avec des pyridines** 567

T. LASZLO
**Un nouvel essai de modelage du phénomène de la solubilité** 571
I. IONESCU, V. SĂVESCU, D. CIOROIANU
**Données d'équilibre liquide-vapeurs pour le système acétate de vinyle-benzène** 578
R. DIMA, O. FLOAREA
**Valorisation des minerais de soufre**
**V. Brûlage directe des minerais de soufre en couche mobil** 583
G. JINESCU, D. LAVRIC, M. CRIVINEANU
**Etude experimentale concernant le transfert termique dans un échangeur de chaleur de grande capacitaté** 588
M. PLENICEANU
**Nouvelles électrodes à membrane liquide pour le dosage potentiométique du cuivre** 596
C. MĂRUȚOIU, R. CONSTANTINESCU, F. DOGAR
**Caractérisation du silicagel chimique lié à base de R-$NH_2$, utilisé dans la chromatographie à couche mince** 600
A. DĂNEȚ, M. CHEREGI
**Applications de l'analyse par injection en flux du contrôle "on-line" de quelques processus industriels** 604
D. COSTACHE
**Etude cinético-analytique de la réaction orange G-bromate de potassium-ions de vanadium** 611
M. NICOLA, T. BADEA
**Comportament à la corrosion de quelque métaux en alcools impurifiés.**
**II. Impurificateur acide acétique** 614
S. CREȚU, S. VIȘAN
**Etude expérimentale sur l'efficience d'inhibition de la corrosion chlorhydrique, déterminé par borates et phosphates d'alkyl-cyanamines** 620

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s'addresser a:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

S. MAGER
**75 Jare rumänischen Lehrwesens im Bereich der Chemie, bei "Alma Mater Napocensis"** 531
S.GOCAN
**Candin Liteanu-eine bedeutende Persönlichkeit für die Analytische Chemie** 545
G. ANDREI, M. MORARU, C. ANDREI, I. HOGEA, S. PIȚĂ M. ROȘCA
**Polyolefinische Komposyte mit I R Absorber** 548
I. PREJMEREANU, I. SEBE L. FLORU
**Synthese der s-Triasin- -Pyrosoline**
**Die Reaktion von Dichlor-s-Triasin- -Pyrasolin mit den Aminen** 554
R. VÂLCEANU, C.M. DAVIDESCU A. POPA
**Synthese des Triphenylphosphoniumsalzes, gepfropf auf**
**Styrol-Divinylbenzolkopolymere der Art "Gel"** 560
E. BĂRBULESCU, O. CUZA D. TĂNASE
**Die Reaktion einiger Ester der 2-Chlorpropionischen Säure mit Pyridin** 567
T. LASZLO
**Ein neuer Versuch betreffend die Modellierung des Lösungsvorgangs** 571
I. IONESCU, V. SĂVESCU D. CIOROIANU
**Flüssig-Dampf-Gleichgewichtsdaten für System Vinyl-Benzolazetat** 578
R. DIMA O. FLOAREA
**Verwertung der Schwefelerze V. Direkte Verbrennung der Schwefelerze in mobilem Bett** 583
G. JINESCU, D. LAVRIC M. CRIVINEANU
**Experimentelles Studium betreffend den termischen**
**Übergang in einem hochkompakten Wärmeaustauscher** 588
M. PLENICEANU
**Neue Elektrode mit flüssigem Membran, zur potentiometrischen Dosierung des Kupfers** 596
C. MĂRUȚOIU, R. CONSTANTINESCU F. DOGAR
**Charakterisierung des chemischen Silikagels, verbunden auf Grund von R-NH2, angewandt in der Dünnschichtchromatographie** 600

A. DĂNEŢ M. CHEREGI
**Anwenungen der Analyse durch Injektion im Fluss, zur "on line" - Kontrolle einiger industrieller Prozesse** 604
D. COSTACHE
**Kinetisch-analytisches Studium der Reaktion orange-G-Kaliumbromat-Vanadiumionen** 611
M. NICOLA T. BADEA
**Korrosionsverhalten einiger Metaalle in Alkohole welche unrein sind II Umreinigungsmittel Essigsäure** 614
S. CREŢU S. VIŞAN
**Experimentalles Studium betreffend die Hemmungseffizienz der Chlorwasserstoffkorrosion, welche von Alkyl-Zianinborate-und Phosphate hervorgerufen ist** 620

**Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

СОРИН МАДЖЕР
**75 лет румынского химического образования на „Alma Mater Napocensis"** 531
С. ГОКАН
**Кандин Литеану-видная личность в аналитической химии** 545
Г.АНДРЕЙ, М. МОРАРУ, К.АНДРЕЙ, И.ХОДЖЕА, С.ПИЦЭ М.РОШКА
**Полиолефиновые композиты с ИК абсорберами** 548
И.ПРЕЖМЕРЕАНУ, И.СЕБЕ, Л.ФЛОРУ
**Синтезы *s*-триазин-$\Delta^2$-пиразолинов. Реакция дихлор-*s*-триазин-$\Delta^2$-пиразолина с аминами** 554
Р.ВЫЛЧЕАНУ, К.М.ДАВИДЕСКУ, А.ПОПА
**Синтез привитой трифенилфосфониевой соли на стирен-дивинилбензолиных сополимерах типа „гела"** 560
Е.БЭРБУЛЕСКУ, О.КУЗА, Д.ТЭНАСЕ
**Реакция нескольких эфиров 2-хлорпропионовой кислоты с пиридином** 567
Т.ЛАСЛО
**Новое испытание моделирования (явления) растворимости** 571
И.ИОНЕСКУ, В.СЭВЕСКУ, Д.ЧЙОРОЯНУ
**Равновесные данные в связи с соотношением жидкость-пары для система винил-бензоловый ацетат** 578
Р.ДИМА, О.ФЛОАРЕА
**Освоение серных руд.**
**VI. Кинетика сжигания серы из вулканической руды** 583
Г.ЖИНЕСКУ, Д.ЛАВРИК, М.КРИВИНЕАНУ
**Опытное исследование относительно термического переноса в высококомпактным теплообменнике** 588
М.ПЛЕНИЧЕАНУ
**Новые электроды с жидкостной мембраной для потенциометрической дозировки меди** 596
К.МЭРУЦОЮ, Р.КОНСТАНТИНЕСКУ, Ф.ДОГАР
**Характеризование химического силикагеля связанным на основе R-$NH_2$, использованным в хроматографии на тонкой плёнке** 600
А.ДЭНЕЦ, М.КЕРЕДЖИ
**Накладки анализа, путём поточного вырыскивания, над контролом „on-line" некоторых производственных процессов** 604
Д.КОСТАКЕ
**Кинетико-аналитическое исследование реакции оранжевый-G-бромат калия-ионы ванадия** 611
М.НИКОЛА, Т.БАДЕА
**Поведение при коррозии некоторых металлов в загрязнённых спиртах.**
**II Загрязнитель-уксусная кислота** 614
С.КРЕЦУ, С.ВИШАН
**Опытное исследование над ингибированной эффективностю солянокислой коррозии определенной боратами и фосфатами, алкил-пиранинов** 620

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

SORIN MAGER

# 75 de ani de învăţământ chimic românesc la „Alma Mater Napocensis"

Au trecut 75 de ani de când pornind de la istoricul prolog rostit la Blaj, la 3/15 Mai 1919 pe Câmpia Libertăţii, „Vrem să ne unim cu ţara", înaintaşii noştri, cu abnegaţie şi sacrificii au reuşit să traducă în fapte, prin acel neuitat 1 Decembrie 1918, visul de aur al vieţii lui Avram Iancu şi al atâtor generaţii de intelectuali ardeleni, acela de a avea aici, la Cluj, în inima Transilvaniei şi a spiritualităţii româneşti, o universitate proprie.

Sextil Puşcariu, descălecat din Cernăuţii frumoaselor plaiuri bucovinene, a renunţat la activitatea sa din acel colţ de ţară pentru a-şi asuma marea răspundere a organizării noului lăcaş de cultură şi ştiinţă românească, în calitatea sa de întâiul rector al Universităţii Daciei Superioare. Înconjurându-se cu oameni de mare valoare, în ciuda inerentelor greutăţi ale începutului, a reuşit cu entuziasm, pricepere şi competenţă, să deschidă primul an universitar al noii universităţi la începutul lunii noiembrie 1919.

La refuzul profesorilor vechii universităţi de a depune jurământul de credinţă faţă de capul statului, majestatea sa regele Ferdinand, şi de legile României Mari, Consiliul Dirigent, respectiv Resortul Învăţământului Public de sub noua conducere a lui Valeriu Branişte, recurge la soluţia recrutării de profesori de mare prestigiu din rândul celor autohtoni.

Printre eminenţii oameni de ştiinţă, care au răspuns apelului autorităţilor de a pune umărul la ctitorirea noii instituţii, a fost şi distinsul savant Emil Racoviţă, care la cei 51 de ani ai săi, cu entuziam patriotic a renunţat la o frumoasă situaţie profesională şi materială în Franţa stabilindu-se definitiv în ţară, la Cluj, fiind ulterior nu numai profesor, ci şi rector al Universităţii.

Dintre savanţii români aflaţi în ţară în primul an universitar au ţinut cursuri Victor Babeş şi Vasile Pârvan, care a avut şi cinstea de a ţine lecţia inaugurală a Universităţii Daciei Superioare cu prelegerea publică intitulată extrem de sugestiv „Datoria vieţii noastre".

Noua universitate, care într-un timp record, a reuşit să se impună pe plan naţional şi internaţional, a luat fiinţă sub patronajul unor ilustre nume de savanţi români: academicienii N.Iorga, V.Pârvan şi D.Gusti pentru Facultatea de Litere şi Filosofie, academicienii P.Poni, Gh. Ţiţeica şi L.Mrazec pentru Facultatea de Ştiinţe, profesorii universitari T. Stelian, St. Longinescu şi I.Teodorescu pentru Facultatea de Drept şi academician Gh.Marinescu şi profesorul E.Juvara pentru Facultatea de Medicină.

Pline de semnificaţie şi deosebit de impresionante au fost festivităţile inaugurării oficiale a noii universităţi din 1 februarie 1920, deschise de Valeriu Branişte, în prezenţa suveranului ţării, regele Ferdinand I al tuturor românilor, şi a membrilor guvernului ţării. În Aula Magna au răsunat vocile pline de emoţie ale tuturor profesorilor Universităţii Daciei Superioare, rostind în cor solemnul jurământ de credinţă faţă de capul statului şi de Constituţia României.

Rectorul Universităţii Sorbona, alături de reprezentanţi ai numeroaselor universităţi din aproape toate ţările Europei şi ai multora de peste ocean, au adus omagiul şi salutul lor călduros universităţii ce lua naştere în inima Transilvaniei.

Prof.dr. SORIN MAGER, Universitatea Babes Bolyai. Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Dintre membrii corpului diplomatic primul cuvînt a fost rostit de decanul de vârstă, ambasadorul Statelor Unite, care printre altele a spus: „Această inaugurare a unei Universităţi noi este o victorie tot atât de mare ca şi o victorie câştigată pe câmpul de luptă şi trebuie celebrată tot cu aceeaşi bucurie. Sunt foarte fericit că ţara mea, în unire cu ceilalţi aliaţi, a putut ajuta la dezrobirea Transilvaniei şi Bucovinei de sub jugul austro-ungar. Nădăjduiesc că în locul fiecărui mort în acest război veţi câştiga în fiecare domeniu al ştiinţei un geniu, care va ajunge nu numai să înalţe România, dar să facă bine omenirii în lumea întreagă."

În entuziasmul de nedescris al întregii asistenţe el şi-a încheiat alocuţiunea, ca şi reprezentantul poporului britanic, de altfel, pronunţând în limba română urarea „Trăiască România Mare".

Profesorul ieşean Dimitrie Gusti, care făcuse parte din Comisia de Organizare a Universităţii Clujene, era acum delegat din partea Almei Mater moldave, să prezinte salutul omagial.

Universitatea din Iaşi, cea mai veche din sud-estul Europei, trimitea salutul său frăţesc surorii clujene, având marea satisfacţie de a-şi retrăi comemorarea propriilor origini. În adevăr, ambele Universităţi, fidele aceluiaşi gând organizatoric, se născuseră în momente politice şi culturale asemănătoare, în două etape hotărîtoare ale istoriei patriei. Întemeierea Universităţii din Iaşi a fost cea dintâi manifestare a redeşteptării sufleteşti a României, fiind unul din primele acte care au urmat Unirii Principatelor. Inaugurarea Universităţii din Cluj izvora din aceeaşi idee, căci marele eveniment sărbătorit în acele zile era tocmai pecetluirea indestructibilă de unire spirituală a Transilvaniei, Banatului şi părţilor ungurene locuite de români, cu patria mamă România. Festivităţile de inaugurare a Universităţii ieşene fuseseră prezidate de Alexandru Ioan Cuza - domn al Principatelor Unite, purtând numele de „România"; acum, la Cluj, solemnităţi asemănătoare erau asistate de Ferdinand I - suveran al României întregite.

Universităţile erau deci chemate să proclame mereu neclintită credinţa în suveranitatea ideii naţionale şi conştiinţa deplină în puterea ei salvatoare şi constructivă.

Nou înfiinţata Universitate a Daciei Superioare a reuşit, aşadar cu eforturi deosebite, în ciuda scepticismului unora, să-şi deschidă porţile pentru tineretul studios, în primele zile ale lui noiembrie 1919, având în structura sa patru facultăţi: Ştiinţe, Medicină, Drept şi Litere şi Filosofie.

Facultatea de Ştiinţe avea în componenţa sa patru catedre de chimie sub denumirea iniţială de „institute", având ca profil secţia de Ştiinţe Fizico-Chimice, din care s-a desprins mai târziu secţia de Chimie Pură şi Aplicată. Cele patru catedre erau: Chimie Generală şi Experimentală, având ca şef de catedră (director) pe prof. Adrian Ostrogovich; Chimie Anorganică şi Analitică, sub conducerea prof. Gheorghe Spacu; Chimie Organică, avându-l ca şef de catedră pe prof. Dan Rădulescu; Chimie Fizică, suplinită de acelaşi prof. Dan Rădulescu.

În perioada 1927-1948 a existat şi o specializare în Chimie Alimentară, care a fost transferată la Galaţi, transformându-se ulterior într-o facultate puternică, ce şi-a câştigat o binemeritată reputaţie.

Competenţa împletită armonios cu munca entuziastă şi euforia anilor de pionierat, au permis într-un timp nesperat şi neaşteptat de scurt, depăşirea marilor dificultăţi ale începutului şi înscrierea preocupărilor şi realizărilor, atât în ceea ce priveşte pregătirea studenţilor, cât şi în domeniul activităţii ştiinţifice la nivelul celor mai exigente cerinţe.

Din nefericire, după 20 de ani de rodnică activitate creatoare a venit tragedia Dictatului de la Viena, care a smuls o parte a Transilvaniei şi, incredibil, chiar inima şi capitala ei, Clujul, din trupul României, mutând frontiera de vest a României în coasta Dealului Feleacului. A urmat refugiul facultăţii la Timişoara, cu inerentele dificultăţi ale unui nou început, şi apoi revenirea la matcă, după eliberarea Ardealului de nord de sub ocupaţie hortistă. Încet şi greu, după un nou început, lucrurile au revenit la normal, şi activitatea didactică şi ştiinţifică şi-a reluat cursul, aproape firesc, în ciuda dificultăţilor inerente unei perioade postbelice.

Referitor la urmărirea activităţii ştiinţifice a catedrelor, aceasta se poate realiza doar ţinând cont de disciplinele implicate, datorită numeroaselor modificări apărute de-a lungul anilor în organizarea pe catedre a facultăţii. Faţă de situaţia normală la care s-a revenit după decembrie 1989, catedra de Chimie Analitică a fost comasată cu cea de Anorganică sub conducerea profesorului Gh.Marcu, iar catedra de Chimie Organică, a fost unificată cu catedra de Chimie Tehnologică, iar mai apoi şi cu cea de Chimie Fizică sub conducerea prof.E.Chifu. S-a ajuns astfel în situaţia absurdă a existenţei doar a două catedre hibride, pe întreaga facultate. După Revoluţia din Decembrie 1989, situaţia a revenit la normal, din punct de vedere al organizării, facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică având în componenţa sa 6 catedre: Chimie Analitică, Chimia Organică, Chimie Fizică, Chimie Organică, Chimie Tehnologică şi Inginerie Chimică. Pe lângă acestea, în cadrul catedrei de Chimie Organică, există şi un colectiv de metodică a predării chimiei. De menţionat faptul că facultatea noastră este singura din ţară care are secţia de Inginerie Chimică, înfiinţată în

anul 1994 înglobată în cadrul Universităţii.

Facultatea are în componenţa sa trei secţii:

– Secţia Chimie de patru ani

– Secţia Chimie-Fizică de patru ani

– Secţia de Inginerie Chimică de cinci ani, cu specializările Tehnologie Chimică Anorganică (TCA), Tehnologie Chimică Organică (TSO) şi Ştiinţa şi Tehnologia Materialelor Oxidice (SIMO).

S-a mai propus, începând cu anul universitar 1994/1995, organizarea a încă două noi secţii: Biotehnologie şi Informatica sistemelor chimice.

Pe lângă secţia în limba maghiară, existentă în cadrul învăţământului universitar din anul 1959 după fuzionarea Universităţii „Victor Babeş" cu Universitatea „Bolyai" înfiinţată în 1946 prin dispoziţia Guvernului Groza, începând cu acest an universitar, studenţii de etnie maghiară beneficiază de o nouă secţie cu limba de predare exclusiv maghiară, pentru care sunt alocate cifre de şcolarizare separate. Luând această măsură, guvernul ţării a dat un elocvent exemplu de discriminare pozitivă, studenţii de etnie maghiară bucurându-se de privilegiul de a putea ocupa atât o parte din locurile alocate secţiei în limba română în ordinea mediilor, cât şi toate locurile alocate secţiei maghiare.

Trecând în revistă activitatea catedrelor Almei Mater Napocensis de-a-lungul celor 75 de ani de existenţă, aceasta este menţionată în continuare.

**Catedra de Chimie Anorganică** a Facultăţii de Ştiinţe a noii Universităţi a Daciei Superioare a avut de la început în fruntea sa proeminenta personalitate a lui Gheorghe Spacu.

Transferat de la Universitatea din Iaşi în noiembrie 1919, ca profesor agregat a fost titularizat în 1932 la catedra de Chimie Anorganică şi Analitică, pe care o va conduce până în anul 1940, când, în perioada refugiului de la Timişoara, se va transfera la Bucureşti.

Absolvent al Facultăţii de Chimie din Iaşi, după ce audiase cursurile marilor chimişti ai timpului la Viena şi Berlin, este trecut ca asistent la catedra de Chimie Anorganică, condusă de prof. N.Costăchescu, cu care a colaborat în probleme de cercetare. În 1912 este numit şef de lucrări, iar în 1916 îşi susţine teza de doctorat, fiind *al doilea doctor în chimie din ţara noastră*. În acelaşi an devine conferenţiar fiind apoi transferat ca profesor agregat la catedra de Chimie Anorganică şi Analitică a Universităţii din Cluj. Întemeietor al şcolii de Chimie Anorganică şi Analitică a Universităţii din Cluj, apoi şi a Universităţii din Bucureşti, membru al Academiei Române şi al mai multor societăţi străine, Gh. Spacu a realizat cercetări fundamentale în domeniul combinaţiilor complexe. A stabilit structura unor combinaţii anorganice din grupa sărurilor duble, a sintetizat noi clase de combinaţii anorganice complexe şi a făcut studii fizico-chimice pentru stabilirea formării lor în soluţie. Rezultatele cercetărilor ştiinţifice sunt concretizate în aproximativ 250 lucrări publicate în reviste din ţară şi străinătate.

La aceeaşi catedră, în octombrie 1920, a fost transferată de la Iaşi Raluca Ripan, ca şef de lucrări la laboratorul de Chimie Anorganică. La numai doi ani de la transferarea la Cluj, ea susţine în 1922 teza de doctorat la Facultatea de Ştiinţe din Cluj, acordându-i-se doctoratul în Chimie Anorganică cu menţiunea „Summa cum laude". Astfel, R.Ripan devine *prima femeie din România, doctor în ştiinţe chimice*.

R.Ripan a conceput, elaborat şi predat cu vădită vocaţie, cursuri la un înalt nivel ştiinţific, captând interesul şi atenţia auditoriului.

Perioada anilor din refugiu al Facultăţii de Ştiinţe a Universităţii din Cluj la Timişoara (1940-1945) i-a scos în evidenţă şi deosebitele calităţi de bun organizator, îndrumător şi conducător. La 1 octombrie 1942, R.Ripan a fost numită profesor universitar titular şi tot în acelaşi an, este numită ca şef al catedrei de Chimie Anorganică şi analitică a Facultăţii de Ştiinţe. Începe astfel lunga şi fructuoasa perioadă în care catedra de Chimie Anorganică sub bagheta acestei puternice şi distinse personalităţi îşi câştigă un binemeritat renume în ţară şi străinătate.

În anul 1945, după reîntoarcerea Universităţii din refugiu, prof. R.Ripan i-a revenit o muncă grea de instalare şi organizare a laboratoarelor la Cluj. Între anii 1947-1951, R.Ripan a fost numită în funcţia de decan al Facultăţii de Chimie, nou înfiinţată, prin reorganizarea Facultăţii de Ştiinţe.

La 2 noiembrie 1948, ca o recunoaştere a deosebitelor sale merite în domeniul chimiei, R.Ripan este aleasă membru titular al Academiei, devenind *prima femeie academician din România*. În ianuarie 1949, catedra de Chimie Anorganică şi Analitică se scindează în două catedre, cea de Chimie Anorganică condusă de R.Ripan şi catedra de Chimie Analitică, condusă de C.Liteanu. Între anii 1952-1956 a îndeplinit şi funcţia de rector al Universităţii „Victor Babeş", iar după înfiinţarea Institutului de Chimie al Filialei Cluj a Academiei, R.Ripan este numită şi director al acestui institut până în anul 1970.

Din anul 1957 până la sfârşitul vieţii (în 1975) a îndeplinit funcţia de preşedinte al Filialei Cluj a Academiei.

În activitatea de cercetare a prof. R.Ripan în prim plan s-au aflat combinaţiile complexe şi în particular izo- şi heteropoli- combinaţiile. Ele au vizat studierea formării, stabilităţii structurii şi proprietăţilor caracteristice prin variate metode fizico-chimice.

Stimulată de lucrările lui Gh.Spacu, a iniţiat o nouă direcţie de cercetare în domeniul heteropolianionilor.

Cercetările, care au urmat, cu numeroşi colaboratori ai săi, aveau să pună temelia „şcolii româneşti de chimia izo- şi heteropolianionilor", care se va afirma pe plan mondial.

În paralel, activitatea de chimist anorganician s-a dublat cu cea de chimist analist, implicându-se în elaborarea unui mare număr de metode de analiză chimică, R.Ripan fiind şi cea care *a introdus pentru prima dată în ţara noastră, semimicroanaliza*, la Facultatea de Chimie din Cluj.

Rezultatele cercetărilor sale fac obiectul a 314 publicaţii în reviste de specialitate din ţară şi străinătate, multe din ele fiind susţinute la manifestări ştiinţifice internaţionale. A publicat un tratat de Chimie Anorganică în două volume, tradus în Editura Mir., fiind şi coautor la două tratate de Chimie Analitică şi o carte de Chimie Anorganică.

Bogata şi valoroasa activitate a savantului român, s-a bucurat de aprecieri internaţionale, fiind aleasă „Membru de onoare al Societăţii de Chimie Industrială a Franţei" şi „Membru al Societăţii germane de Chimie". În 1963 i s-a acordat titlul de „Doctor Honoris Causa" al Universităţii „Nicolae Copernic" din Torun (Polonia). Imaginea acestui adevărat şi deosebit om care a fost R.Ripan, nu ar fi completă dacă nu am aminti şi noblețea ei sufletească, generozitatea ei, apropierea ei faţă de cei umili şi necăjiţi, patriotismul ei, lupta pe care a dus-o atât cât a fost posibil, pentru a salva, ce se putea salva, din intelectualitatea românească.

După pensionarea acad. R.Ripan în 1964 şi unificarea catedrelor de Chimie Anorganică şi Chimie Generală, conducerea noii catedre a fost preluată de prof. *C.Gh.Macarovici*, absolvent al Facultăţii de Ştiinţe - secţia Chimie - a Universităţii din Iaşi. Numit în 1927 asistent la Catedra de Chimie Anorganică şi Analitică a Universităţii din Cluj, a avansat treptat până la gradul de profesor, şef de catedră. În anul 1931 a obţinut titlul de doctor în ştiinţe chimice. Între anii 1951 - 1970 a fost director adjunct al Institutului de Chimie din Cluj, iar în perioada 1951-1958 decan al Facultăţii de Chimie din Cluj. În anul 1955 a fost ales membru corespondent al Academiei. După ieşirea la pensie (1972) a continuat să activeze ca profesor consultant şi conducător de doctorat, îndrumând 20 de tineri cercetători, care şi-au obţinut titlul de doctori în ştiinţe chimice. Este autor al unui manual de Gravimetrie, apărut în trei ediţii şi folosit de numeroase generaţii de chimişti în practica curentă. „Analiza Chimică Cantitativă Anorganică" şi „Chimia oxizilor dubli şi utilizatorilor lor" sunt alte două cărţi bine apreciate de specialişti. În cadrul facultăţii a predat cursul de Istoria Chimiei, domeniu în care a publicat lucrări legate de personalităţi ale chimiei româneşti cum sunt N.Teclu, A.Marin, R.Ripan. Activitatea ştiinţifică s-a concretizat în peste 200 lucrări ştiinţifice apărute în reviste din ţară şi din străinătate.

A participat la manifestări ştiinţifice organizate în străinătate, contribuind la menţinerea legăturilor cu oamenii de ştiinţă de peste hotare şi în perioada când aceste legături nu erau nici încurajate şi nici sprijinite ci, din contră, obstrucţionate.

Tematica cercetărilor sale ştiinţifice se grupează pe trei direcţii: Chimie Anorganică, în general, Chimie Analitică şi Chimia Combinaţiilor Complexe.

Continuator al tradiţiei şcolii create de profesorul Gh.Spacu, C.Macarovici aduce o contribuţie valoroasă şi la chimia combinaţiilor complexe. În activitatea de cercetare şi cea didactică a contribuit la formarea a numeroşi specialişti, chimişti care sunt cadre remarcabile în institutele de cercetări şi de învăţământ din ţară. Nu se poate încheia această prezentare succintă a personalităţii profesorului C.Macarovici, fără a ne aduce aminte de stima şi dragostea cu care a fost înconjurat acest adevărat, generos şi modest om, de către toţi cei care l-au cunoscut.

În perioada anilor 1969-1974 şi apoi 1977-1990, după reunirea cadrelor de Chimie Anorganică şi Analitică, a fost investit cu conducerea catedrei *profesorul Gh. Marcu*, elev şi colaborator direct la catedra şi la Institutul de Chimie al Acad. Raluca Ripan.

Absolvent al Facultăţii de Chimie din Cluj, promoţia 1950, a parcurs toate treptele ierarhiei universitare, din anul 1968 fiind profesor titular. Continuator al şcolii de chimie întemeiată de Gh. Spacu şi R.Ripan, a elaborat şi studiat noi clase de compuşi coordinativi, în special heteropoliwolframaţi şi chelaţi, cu proprietăţi valoroase, care au fost publicate în ţară şi străinătate.

În anul 1956 a înfiinţat laboratorul şi disciplina de „Chimie a Elementelor Radioactive" pentru prima dată pe linia învăţământului superior, la Facultatea de Chimie din Cluj, organizând întreaga activitate şi

publicând primul curs de acest gen, în două ediţii. În cadrul activităţii de cercetare ştiinţifică a iniţiat numeroase lucrări cu compuşi coordinativi, izotopi radioactivi şi cu surse de radiaţii, stabilind structura unor combinaţii chimice şi elaborând variate metode de analiză chimică. A publicat 230 de lucrări ştiinţifice, 7 tratate şi manuale de: Chimie a elementelor radioactive, Chimia metalelor, Chimia anorganică, Chimia compuşilor coordinativi, Chimia modernă a elementelor metalice. Este laureat al premiului Academiei, „Gh.Spacu" şi conducător de doctorat din anul 1969, timp în care a condus activitatea a 32 de doctori confirmaţi. Este membru al Socităţii de Chimie a Franţei.

În paralel cu activităţile didactice şi ştiinţifice a îndeplinit şi alte funcţii ca: decan al Facultăţii de Chimie (1966-1968), prorector al Universităţii din Cluj (1968-1976) şi director al Institutului de Chimie din Cluj (1970-1990), perioadă în care acesta a cunoscut o substanţială dezvoltare şi afirmare în domeniul cercetării ştiinţifice.

Un continuator strălucit al şcolii de Chimie Anorganică din Cluj este *profesorul Ionel Haiduc*. Absolvent al Facultăţii de Chimie din Cluj, devine foarte repede cunoscut prin lucrarea de diplomă publicată în volumul „Introducerea în Chimia Ciclurilor Anorganice" - de Editura Academiei. Extinsă pe măsura acumulărilor din domeniu, după zece ani apare la editura Wiley „The Chemistry of Inorganic Ring Systems" prin care autorul este considerat unul dintre fondatorii acestui domeniu fascinant al chimiei anorganice. Alte două volume publicate în Academic Press în 1987 la care este coeditor şi coautor, nu fac decât să confirme acest fapt.

Chimia compuşilor metalorganici, scrisă în 1974 şi apărută în Editura Tehnică, avea să prefaţeze un nou domeniu de interes şi de puternică afirmare - Chimia Metalorganică. Echivalentul în limba engleză a cărţii scrisă în colaborare cu J.J.Zuckerman, apărut în 1985, este unul din manualele frecvent recomandate şi consultate de studenţii din marile Universităţi ale lumii.

Cu aproape 200 lucrări elaborate şi publicate, în reviste de elită, majoritatea cu colectivul format şi crescut de domnia-sa, împreună cu cărţile, care constituie adevărate piloane de susţinere pentru începători, profesorul I.Haiduc apare ca una din personalităţile contemporane cu productivitate ştiinţifică excepţională. Cadru didactic cu însuşiri înnăscute, conferenţiar captivant, reuşeşte să-l determine pe student să nu se gândească la sunetul clopoţelului, ci la farmecul şi noutatea expunerii.

A parcurs cu strălucire toate etapele ierarhiei universitare de la preparator la profesor şi a reprezentat cu cinste facultatea în calitate de decan şi Alma Mater Napocensis, în calitate de rector al acesteia.

Este un ambasador strălucit al ştiintei româneşti pe care o face cunoscută cu deosebită cinste pe toate meridianele globului. Membru al Academiei Române, cel de-al patrulea în catedră după iluştrii predecesori, Gh.Spacu, R.Ripan, C.Macarovici, profesorul I. Haiduc este continuator de şcoală de chimie anorganică, continuatorul unei frumoase tradiţii, dar şi formator de şcoală nouă, puternic ancorată în modernitate.

Viitorul chimiei anorganice clujene şi româneşti este în cele mai bune mâini.

**Catedra de Chimie Analitică**, independentă doar din anul 1964, având ca şef de catedră pe prof. C.Liteanu, a făcut parte de la înfiinţarea Facultăţii de Chimie din catedra de Chimie Anorganică.

A urmat unificarea catedrei în anul 1978 cu catedra de Chimie Anorganică, fapt care a avut un efect negativ asupra dezvoltării disciplinei de Chimie Analitică, iar după decembrie 1989 are loc din nou separarea catedrelor având ca şef de catedră pe profesorul dr.S.Gocan.

După înfiinţarea catedrei de Chimie Analitică în 1964 întreaga activitate şi apoi dezvoltarea ei a fost marcată de uriaşa personalitate a profesorului Candin Liteanu. În acest sens pe linia elaborării unor cursuri de chimie analitică, trebuie menţionat faptul că în domeniul analizei cantitative, prof.C.Liteanu a introdus semimicroanaliza, iar în domeniul analizei cantitative volumetrice, ne-a lăsat moştenire o carte de referinţă, după care s-au pregătit şi se mai pregătesc şi astăzi generaţii de chimişti.

Inteligenţa nativă şi perseverenţa asociată cu o uriaşă putere de muncă şi cu un entuziasm şi o dragoste nemărginită faţă de meseria sa, l-au făcut să devină o personalitate de primă mărime în domeniul chimiei analitice în ţară şi în străinătate. Avea o dorinţă de cunoaştere ieşită din comun. Era la zi cu tot ce se petrecea în domeniul chimiei analitice, precum şi într-o serie de domenii tangente, sesizând direcţiile spre care se îndreaptă chimia analitică modernă.

Cercetarea fundamentală a fost axată pe câteva direcţii de bază în chimia analitică. Dintre acestea se remarcă contribuţia la teoria determinării punctului de echivalenţă şi a limitei de detecţie prin aplicarea statisticii matematice. Un alt domeniu a fost al senzorilor electrochimici ioni sensibili în care s-au realizat o serie de doctorate. Pe baza lucrărilor teoretice şi aplicative, au fost puse bazele unui colectiv de microproducţie, care funcţionează în continuare cu bune rezultate, la Institutul de Chimie din Cluj. Pe o altă direcţie şi anume aceea a cromatografiei de lichide s-a format o şcoală, care este continuată şi astăzi, precum

şi un colectiv de cercetare şi microproducţie tot la Institutul de Chimie.

Vasta activitate de cercetare a profesorului C.Liteanu este concretizată prin cele 305 lucrări publicate, din care 235 în ţară şi 70 în străinătate.

A scris şi o serie de cărţi şi monografii dintre care se pot menţiona: Cromatografia de lichide. Separatologia analitică, Membranologia (în limba română), Cromatografia de lichide cu gradient, şi Teoria şi metodologia analizei de urme (în limba engleză).

A avut o prezenţă activă în lumea ştiinţifică, fiind invitat pentru a ţine conferinţe plenare la o serie de congrese şi simpozioane internaţionale. A fost animatorul conferinţelor naţionale de chimie analitică reuşind să aducă la aceste conferinţe o serie de mari personalităţi din Europa şi din S.U.A.

Recunoaşterea deosebitei sale personalităţi este atestată şi de propunerea de acordare a titlului de Doctor Honoris Causa a Universităţii Beçanson (Franţa).

Din nefericire, excepţionalele merite ale acestui mare om de ştiinţă şi adevărat patriot nu i-au fost recunoascute, măcar postum. Propunerea catedrei, facultăţii şi universităţii (din Martie 1991) adresată prezidiului Academiei Române a rămas fără răspuns.

Acordarea numelui „Candin Liteanu" unei săli a Facultăţii de Chimie reprezintă un modest omagiu adus de conducerea facultăţii celui care a fost dascălul neuitat al atâtor generaţii de studenţi. Cei care l-au cunoscut şi au colaborat nu-l vor uita pe acest om cu suflet mare, care era ca o bancă de date, la care putea apela oricine. Se apela zilnic la el cu diverse probleme, pentru unele avea soluţii pe loc, pentru altele se documenta pentru a da răspunsuri pertinente. Avea colaboratori în întreaga ţară, prin numărul mare de doctorate pe care le-a condus. Şcoala clujeană de Chimie Analitică era recunoscută şi apreciată datorită activităţii sale ştiinţifice, precum şi a celei editoriale.

Direcţiile de cercetare iniţiate şi dezvoltate de profesorul C.Liteanu sunt continuate alături de dezvoltarea altor direcţii apărute ulterior.

În acest sens se poate menţiona continuarea cu bune rezultate a colectivului condus de prof.dr.S.Gocan, concretizate prin publicarea unor articole în reviste de cromatografie, precum şi solicitarea de colaborare la scrierea cărţii „Cromatografia în strat subţire modernă", apărută la Editura Dekker, New York and Bassel, 1990.

A doua direcţie este cea a colectivului de metode spectrochimice de analiză şi aparatură de analiză spectrală coordonat de prof. Emil Cordoş. Activitatea acestui colectiv se realizează în comun cu Centrul de Aparatură Analitică Cluj-Napoca. Rezultatele sunt valorificate prin publicaţii şi realizarea unor prototipuri de aparate. Ca tematică de cercetare colectivul este implicat în realizarea unor surse spectrale cu plasmă, senzori conductometrici pentru gaze, aparatură automată şi spectrometrie UV-VIS de înaltă performanţă (absorbţia moleculară).

A treia direcţie este cea a colectivului de electrochimie coordonat de profesor consultant Ladislau Kekedy şi conferenţiar Musznay Csaba existând preocupări în domeniul electrozilor solizi, proiectarea şi confecţionarea senzorilor de oxigen şi conductometrici (în colaborare cu Institutul de Chimie Cluj Napoca). De asemenea trebuie menţionată contribuţia la teoria conductivităţii electroliţilor.

**Catedra de Chimie Organică** şi-a început activitatea odată cu deschiderea primului an universitar al Universităţii Daciei Superioare sub conducerea profesorului Adrian Ostrogovici, secondat de D.Rădulescu, cel care a devenit titularul catedrei de chimie fizică, desfăşurând-şi întreaga activitate ştiinţifică la confluenţa chimiei organice cu cea a chimiei fizice.

A.Ostrogovici, italian de origine, elev şi apoi asistent al lui Hugo Schiff, profesor la Universitatea din Florenţa, unul dintre marii chimişti ai epocii, sub conducerea căruia şi-a elaborat teza de doctorat, a ocupat prin concurs postul de şef de lucrări şi apoi de conferenţiar la catedra condusă de ilustrul profesor C.Istrati în cadrul Universităţii din Bucureşti.

D.Rădulescu a fost elev al lui A.Ostrogovici care, apreciind calităţile de care a dat dovadă de timpuriu, i-a oferit postul de asistent, când încă era student în anul II. Teza de doctorat şi-a elaborat-o şi susţinut-o în Germania, în laboratoarele conduse de E. Fischer, unul din cei mai mari chimişti ai lumii, laureat al Premiului Nobel.

În momentul în care A.Ostrogovici s-a hotărât să vină la Cluj, i-a propus lui D.Rădulescu să-l însoţească, atrăgându-i însă atenţia că prin aceasta riscă să piardă locul de profesor la catedra devenită vacantă, prin pensionarea lui C.Istrati, pentru care îl socotea cel mai îndreptăţit.

Aceşti doi părinţi ai chimiei organice clujene cu o formaţie profesională de prim rang, perfect orientaţi asupra modului cum se desfăşoară activitatea în domeniul chimiei în centre mari europene, ofereau promisiuni din cele mai favorabile pentru viitor.

La Cluj A.Ostrogovici a fost numit directorul Institutului de Chimie şi şeful laboratorului de Chimie Generală, iar D.Rădulescu şeful laboratorului de Chimie Organică şi Chimie Fizică, având drept colaboratori apropiaţi pe I.Tănăsescu şi M.Ionescu.

Înzestrarea laboratoarelor institutului necesita fonduri foarte mari, dificil de procurat, având în vedere situaţia grea de după război. Eforturile depuse cu generozitate privind procurarea fondurilor, găsirea furnizorilor cei mai potriviţi, au implicat deplasări în străinătate direct la surse, spirit de iniţiativă şi multă dăruire. Datorită acestor strădanii neobosite, în scurtă vreme, laboratoarele au devenit funcţionale.

După un singur an, în laboratoarele de chimie organică s-au creat condiţiile necesare atacării unor lucrări de doctorat la nivelul cerinţelor vremii:

Continua preocupare pentru modernizarea metodelor de lucru o ilustrează convingător introducerea în 1930 a metodelor microanalitice „Pregl", dată la care puţine laboratoare, pe plan mondial, erau în măsură să le aplice.

O atenţie deosebită s-a acordat dotării bibliotecii prin completarea colecţiilor de reviste existente şi achiziţionarea celor mai valoroase tratate şi manuale ale timpului.

Între anii 1920-1940 la Institutul de Chimie s-a desfăşurat o foarte bogată activitate ştiinţifică, la care pe lângă laboratorul de chimie organică şi-au adus contribuţia şi cel de chimie fizică. Rezultatele cercetărilor au format obiectul unui mare număr de lucrări publicate, în majoritate, în reviste străine de prestigiu şi în cele ce apăreau în ţară „Buletinul Societăţii de Chimie din România" sau „Buletinul Societăţii de Ştiinţe din Cluj". Peste 150 lucrări sunt recenzate în Chemisches Zentralblatt şi Chemical Abstracts.

Cea dintâi lucrare efectuată la Cluj după primul război mondial, încredinţată tiparului de către D.Rădulescu, a apărut în Buletinul Societăţii de Ştiinţe din aceeaşi localitate în anul 1923. Direcţiile de cercetare, aşa cum era firesc, au continuat preocupările mai vechi ale celor doi profesori A.Ostrogovici şi D.Rădulescu în domeniul triazinelor. Acesta din urmă, ca urmare a studiilor sistematice întreprinse încă din 1906 în clasa spiranilor şi-a înscris definitiv numele în galeria savanţilor, care au îmbogăţit domeniul chimiei organice prin realizarea pe plan mondial a primei sinteze asimetrice totale recunoscută ca atare în literatura de specialitate. Foarte curând s-au abordat domenii noi prin studiile iniţiate şi conduse de Ioan Tănăsescu.

Fără îndoială că întreaga activitate desfăşurată ulterior în cadrul catedrei de chimie organică, este dominată de covârşitoarea personalitate a profesorului I.Tănăsescu, care a dat strălucire întregii facultăţi de chimie din Cluj, ca şef de catedră timp de 28 de ani din 1931 până în 1959, după ce şi-a început activitatea la această catedră din 1920.

Serii întregi de studenţi şi colaboratori poartă în memorie şi în suflet imaginea Omului, Profesorului, Cercetătorului de mare anvergură, numit simplu, cu respect şi afecţiune „Magistrul".

Profesorul I.Tănăsescu s-a născut la 23 februarie 1892 la Bucureşti, unde a urmat atât liceul cât şi universitatea, ca student al Facultăţii de Fizică-Chimie, având profesori iluştri printre care: C.Istrate, A.Ostrogovici, D.Rădulescu şi alţii. După terminarea facultăţii şi a şcolii militare, este angajat chimist în cadrul laboratorului de chimie al armatei, în perioada campaniei din 1916-1918. În 1919, înfiinţându-se Universitatea Daciei Superioare din Cluj, prof. A.Ostrogovici şi prof.D.Rădulescu răspund invitaţiei de onoare de a pune bazele învăţământului chimic românesc, iar tânărul doctorand I. Tănăsescu îi însoţeşte, fiind numit asistent la catedra de Chimie Fizică şi Chimie Organică condusă de profesorul D.Rădulescu.

Asistentul I.Tănăsescu, susţine cu deplin succes teza de doctorat (conducător prof.D.Rădulescu), fiind primul doctor în chimie al noii universităţi clujene, titlu ce-i confirmă excelenta pregătire teoretică şi practică şi îi deschide porţile carierei universitare ca şef de lucrări, profesor agregat, profesor titular în 1931. Numit şef de catedră, va conferi acesteia, prin activitatea didactică şi ştiinţifică, un prestigiu şi o individualitate bine conturate şi unanim recunoscute.

Alături de activitatea de la catedră s-a implicat şi în conducerea unor colective de lucru, atât în cadrul Institutului de Chimie al Filialei din Cluj a Academiei, cât şi al Institutului de cercetări Chimico-Farmaceutice din acelaşi oraş. Locul pe care acest eminent om de ştiinţă îl ocupă în rândul celor ce sunt preocupaţi de domeniul chimiei, îl confirmă şi faptul că în 1948 a fost ales membru corespondent, iar în 1957 membru titular al Academiei, fiind de asemenea membru al societăţilor de chimie franceze şi germane.

Profesorul I. Tănăsescu a avut o foarte bogată activitate ştiinţifică, ilustrată prin cele peste 100 lucrări publicate, dintre care majoritatea (60) au apărut în reviste de specialitate de prestigiu din străinătate. Se remarcă în primul rând interesul pentru problemele de actualitate sau de perspectivă. Chiar lucrarea de doctorat, condusă de prof.D.Rădulescu se înscrie într-un domeniu abia apărut, acel al chiralităţii în clasa spiranilor. Sunt de menţionat cercetările din clasa steroidelor, clasă de compuşi pentru care se întrevedeau

deja implicaţiile majore în biologie.

Reţine apoi atenţia curajul cu care s-au atacat probleme complexe a căror rezolvare cerea un volum mare de muncă şi ridicau dificultăţi de interpretare. Să nu uităm că la acea vreme, laboratorul era tributar aproape exclusiv metodelor chimice extrem de laborioase şi implicit cronofage.

Pot fi amintite în acest context condensările *o*-nitrobenzaldehidelor cu compuşi aromatici, reacţii ce pot lua cursuri diferite, direcţia preferată fiind impusă de factori structurali sau condiţiile de lucru, ceea ce duce la preponderenţa unuia sau altuia dintre componenţii amestecului complex de reacţie.

Mulţi din cei 37 colaboratori, care au avut norocul să fie îndrumaţi în cercetare de profesorul I.Tănăsescu, şi-au putut da seama de îndemânarea experimentelor şi uşurinţa cu care, chiar din primele date experimentale la care se ajungea, intuia esenţa procesului urmărit. Principalele domenii pe care profesorul I.Tănăsescu le-a abordat au fost chimia heterociclurilor, fotochimia derivaţilor *o*-nitrobenzaldehidelor şi chimia steroizilor.

În clasa heterociclurilor s-au adus contribuţii deosebit de valoroase în grupa acridinelor, antranililor, tiazolochinolinelor. Dintre rezultatele la care s-a ajuns în această direcţie e de remarcat o nouă sinteză a acridonelor, rămasă în literatură sub denumirea de reacţia Tănăsescu-Lahmsted, metodă brevetată de consorţiul german I.G.Farben-Industrie în 1930.

Tot în domeniul aplicativ, ar mai fi de adăugat, contribuţiile aduse la prepararea unor medicamente: sulfatiazol, PAS, atebrină, plasmochină.

Profesorul I.Tănăsescu a fost şi un om de cultură, interesat în mod deosebit de literatură. Competenţa în aprecierea valorilor culturale o ilustrează între altele şi invitaţia acceptată de a face parte din Comitetul de Lectură a Teatrului Naţional din Cluj. Admiraţia pentru natură l-a făcut un mare iubitor al drumeţiilor fiind unul dintre membrii activi ai „Turing Clubului"

Prin stingerea din viaţă în anul 1959 a profesorului I.Tănăsescu ştiinţele chimice şi învăţământul chimic românesc au suferit o grea şi iremediabilă pierdere.

Între 1960 şi 1967 la conducerea catedrei s-a aflat profesorul Alexandru Silberg, fost doctorand al academicianului I.Tănăsescu, revenind la Universitate după o perioadă în care a funcţionat în cadrul Institutului de Medicină şi Farmacie ca profesor de chimie organică.

Profesorul Silberg şi-a continuat preocupările din domeniul heterociclurilor pentaatomice, în special tiazoli, potenţial biologic activi, linie de cercetare care a coexistat cu continuarea domeniilor tradiţionale ale catedrei. Deşi orientarea sa era eminamente clasică, spre sinteză extensivă, s-a dovedit receptiv la noile idei, ce se afirmau în domeniul chimiei organice interpretative, apropiind sub raport conceptual şcoala de chimie de la Cluj de celelalte centre academice din ţară. Şi-a desfăşurat activitatea sub semnul exigenţei faţă de activitatea didactică şi în cultul muncii intense în laborator.

După pensionarea profesorului Silberg funcţia de şef la catedră a fost preluată în anul 1967 de d-na profesoară Maria Ionescu, perioadă în care au fost continuate preocupările în domeniul chimiei heterociclurilor, în special acridone, al alcaloizilor şi al reacţiilor fotochimice în domeniul derivaţilor orto-nitrobenzilidenici.

Remarcabilă, de-a lungul anilor, este prezenţa în colectivul catedrei, continuată şi azi, a profesorului Valer Fătcăşan, om de o inegalabilă noblețe sufletească, întrunind într-o singură fiinţă cele mai alese trăsături de caracter, care a adus preţioase contribuţii originale, tot în domeniul chimiei heterociclurilor aromatice, sintetizând noi sisteme heterociclice condensate, conţinând în moleculă un inel benzofuranic condensat cu unul toazolic, imidazolic sau acridinic. Este în acelaşi timp părintele disciplinei de biochimie în cadrul Facultăţii de Chimie, domeniu în care şi-a adus o semnificativă contribuţie la redactarea unuia din volumele de „Biochimie vegetală".

Ca urmare a pensionării d-nei profesoare M. Ionescu în anul 1972, funcţia de şef de catedră a fost preluată de conf.S.Mager, revenit în ţară după un stagiu postdoctoral de un an în Statele Unite, până în anul 1977, când catedra a fost unificată cu cea de Chimie Tehnologică şi mai apoi şi cu cea de Chimie Fizică.

După decembrie 1989, conducerea catedrei a revenit conf.Sorin Mager promovat profesor în anul 1990, până în anul 1992 de când catedra a fost preluată de profesorul I.A.Silberg. În ultima perioadă în cadrul catedrei de Chimie Organică sub îndrumarea prof.S.Mager, au fost întreprinse studii în domeniul stereochimiei în general, soldate cu apariţia unei cărţi, şi în particular în cel al analizei conformaţionale a compuşilor 1,3-dioxanici, finalizate în ultimii doi ani prin susţinerea a trei teze de doctorat. Se remarcă şi studiile referitoare la sinteza şi structura compuşilor cu proprietăţi magnetice, electrice şi optice neconvenţionale din clasa fenotiazinei şi a combinaţiilor heterociclice înrudite, efectuate sub conducerea profesorului I.A.Silberg. Preocupările în domeniul analizei structurale organice sunt evidenţiate prin

apariţia în timpul anilor '80 a două cărţi de referinţă, având ca autori pe profesorii S.Mager şi I.A.Silberg.

În cadrul catedrei se abordează şi o tematică legată de chimia coloranţilor (conf.I.Panea), a aminoacizilor şi peptidelor, iniţiată de conf.E.Varga şi continuată de conf.dr.I.Cristea, a catalizei prin transfer de fază prin conf.M.Vlassa, autor şi al unei cărţi monografice în domeniu, a chimiei computaţionale prin conf.dr.M.Diudea, autor al unei monografii a fenotiazinelor şi a medicamentelor structural înrudite, precum şi a unui volum de... versuri.

**Catedra de Chimie-Fizică** a funcţionat în primii ani numai sub aspectul cursurilor şi al seminariilor, neavând la dispoziţie o bază materială adecvată pentru cercetare. Ea a fost creată destul de greu, prin importuri de aparatură - în primul rând din Cehoslovacia şi Germania.

În anul 1927, prof.Dan Rădulescu a renunţat la catedra de Chimie Organică, al cărui director a fost numit prof.Ioan Tănăsescu, unul din elevii prof.D.Rădulescu.

Prof.Dan Rădulescu a devenit, începând cu acel an, titularul catedrei de Chimie Fizică, până în anul 1940, când s-a retras prematur din învăţământ. Absolvent al Universităţii din Bucureşti, şi-a susţinut doctoratul în Germania înaintea primului război mondial avându-i ca profesori pe Emil Fischer, marele chimist organician, precum şi pe cunoscutul fizician Max Planck. Activitatea sa ştiinţifică s-a axat, la început, pe studiul unor compuşi organici - spiranii - cu prioritate pe plan mondial şi al unor sisteme cu duble legături conjugate. Totodată, D.Rădulescu şi colaboratorii au abordat şi aspecte de actualitate ale chimiei fizice din acea perioadă. Astfel, se pot cita studiile începute în anii 1928-1929, privind relaţiile dintre structură şi spectrele de absorbţie în ultraviolet şi vizibil la mai multe clase de compuşi organici. Rezultatele au fost interpretate prin prisma concepţiei sale de moleculă „rezonator de ansamblu" fundamentată pe fizica clasică, meritul acestor cercetări constând în achiziţionarea unui număr impresionant de date experimentale. Un domeniu prin care şcoala prof.dr.D.Rădulescu a rămas bine cunoscută este chimia fizică a interfeţelor. În această direcţie, el a studiat izotermele de adsorbţie şi desorbţie ale gazelor toxice pe cărbune activ, problemă de importanţă strategică în ajunul celui de-al doilea război mondial.

În timpul refugiului facultăţii la Timişoara, catedra de Chimie Fizică a fost suplinită iniţial de conf.Ilie Murgulescu, elev al prof.Gh.Spacu. În urma unui concurs, titularul catedrei a devenit, în anul 1943, prof.Aurel Ionescu. Absolvent al Universităţii din Bucureşti, prof. A.Ionescu a efectuat specializări în Franţa în primul rând la binecunoscutul chimist fizician Jean Perrin. Cu această ocazie a efectuat studii de spectroscopie moleculară (în special pe cazul moleculei de etilenă). La catedră a abordat cercetări privind cracarea electrică a metanului în scopul obţinerii acetilenei, materie primă pentru industria chimică; aceste eforturi ştiinţifice fiind încununate cu Premiul de Stat (1951). În pofida pregătirii sale excepţionale sub aspect teoretic şi al calităţilor deosebite de experimentator, în 1947 a fost îndepărtat din învăţământ, fiind reintegrat după un an (1948). În 1949, prof.A.Ionescu a fost transferat la Facultatea de Fizică şi a organizat şi condus totodată filiala din Cluj a Institutului de Fizică Atomică, până la moartea sa, survenită prematur în 1954.

Începând cu anul 1949, catedra a fost condusă - până la retragerea sa în anul 1970 - de către conf.Ion Cădariu, devenit profesor în 1951. Absolvent al Universităţii din Cluj şi elev al prof. A.Ostrogovici, şi-a susţinut doctoratul în domeniul chimiei organice, remarcându-se prin studiile sale asupra triazinelor simetrice. Înainte de chemarea sa la catedră în calitate de şef de lucrări (1945) a funcţionat ca profesor de liceu la Seminarul Pedagogic Universitar din Cluj, precum şi în industrie, unde s-a făcut cunoscut prin contribuţiile aduse la prepararea primului aluminiu românesc. În ultima perioadă, cercetările sale s-au axat pe studiul complecşilor oxiacizilor cu metale trivalente.

Didact desăvârşit, profesionist de o deosebită probitate şi exigenţă, om de vastă cultură, profesorul I.Cădariu şi-a desfăşurat întreaga activitate militând cu consecvenţă şi verticalitate pentru promovarea spiritului de dreptate şi echitate. Neadmiţând compromisuri şi imixtiunea politicului în activitatea profesională a ajuns în conflict cu autorităţile acelor timpuri care, i-au acceptat demisia prezentată în semn de protest. Ca urmare a demisiei sale, conducerea catedrei a revenit între 1970 şi 1977 profesorului Emil Chifu şi apoi din nou între 1985 şi 1990, perioada în care catedra de chimie fizică a fost unificată cu cea de chimie organică şi cu cea de tehnologie.

Absolvent al Universităţii din Cluj, prof.Emil Chifu a efectuat stagii de specializare şi documentare post doctorală la Universitatea din Florenţa (1 an universitar), Moscova şi Tubingen. A devenit cunoscut prin cercetările sale în domeniul chimiei fizice a interfeţelor şi coloizilor. Sunt de semnalat studiile privind mobilitatea suprafeţelor lichide sub acţiunea gradienţilor de tensiune superficială, începute cu decenii în urmă, care prezintă astăzi interes în tehnologia lichidelor în condiţii de microgravitaţie. Modelarea membranelor naturale prin intermediul interfeţelor lichide a constituit de asemenea obiectul cercetărilor sale

şi ale colaboratorilor. În cadrul acestor studii s-au realizat şi cooperări cu universităţi şi organisme ştiinţifice din străinătate.

Ca un mare succes al ştiinţei româneşti, ca o dovadă a potenţialului creator al oamenilor de ştiinţă români, trebuie menţionat succesul ştiinţific al profesorului E.Chifu, al cărui experiment „Scurgerea superficială a lichidelor în absenţa gravitaţiei" a fost acceptat după o exigentă selecţie de către NASA pentru a fi efectuat în cadrul primului zbor spaţial (1981) al Modulului Dinamicii Picăturii, parte a Laboratorului Spaţial American. Din nefericire însă, a fost imposibilă realizarea promiţătorului proiect, împiedicând deplasarea prof.E.Chifu la Pasadena, în ciuda repetatelor insistenţe ale părţii americane.

Ca o recunoaştere a meritelor sale ştiinţifice, a fost recent ales de către Academia Americană de Ştiinţe ca membru activ al acesteia.

Între 1977 şi 1985, iar apoi începând cu 1990, conducerea catedrei de Chimie Fizică a revenit profesorului Liviu Oniciu absolvent al Facultăţii de Ştiinţe a Universităţii Clujene, elev şi colaborator al profesorului I.Cădariu, care obţine în 1961 titlul de doctor în chimie, iar în 1971 şi pe cel de doctor docent în Ştiinţe. A efectuat un stagiu de specializare la Institutul Heyrovsky din Praga, vizite de documentare şi schimb ştiinţific la Universităţile din Dresda, Bonn, Geneva, Leningrad şi Veszprem. A fost membru la Şcoala Politehnică din Alger (1964-1965) şi şi-a desfăşurat timp de trei ani (1969-1972) activitatea de cercetare ştiinţifică la Laboratorul de la Seibersdorf al Agenţiei Internaţionale pentru Energie Atomică.

A constituit cel dintâi grup de cercetare în domeniul electrochimiei (1968) la Facultatea din Cluj, colectiv care astăzi numără 19 persoane. Sunt remarcabile lucrările sale în domeniul conversiei electrochimice a energiei, în electrosinteza organică şi în electrometalurgie. Pe lângă numeroasele articole ştiinţifice publicate, activitatea sa profesională s-a concretizat şi prin publicarea a patru tratate şi manuale universitare alături de şapte monografii. Este membru al Societăţii Internaţionale de Electrochimie, al Societăţii de Electrochimie Americane, al Academiei Europene de Tehnologie a Suprafeţelor şi a obţinut premiul „Nicolae Teclu" al Academiei Române, în 1980.

**Catedra de Chimie Tehnologică**, deşi nu a existat ca atare, în cadrul Facultăţii de Ştiinţe a existat o preocupare pentru învăţământul chimic cu profil tehnic menit să favorizeze valorificarea bazei de materii prime existente în Transilvania.

După ce la început, cursul de chimie industrială a fost predat de suplinitori, în 1942 este numit titular conf.Vasile Alexa, colaborator încă din 1926 a profesorului D.Rădulescu, disciplina fiind încadrată în catedra de Chimie Organică. Odată cu venirea la Cluj, în 1964, a profesorului Augustin Pop, colaborator al profesorului Gh.Spacu, se constituie catedra de Chimie Tehnologică, punându-se astfel bazele moderne ale unui învăţământ tehnic în domeniul chimiei, prin organizarea disciplinelor de procese şi aparte în industria chimică, separat, procese tehnologice anorganice şi organice, petrochimice şi cataliză eterogenă.

Activitatea ştiinţifică este orientată în domeniul catalizei eterogene şi a petrochimiei, domeniu în care sunt atribuite şase titluri de doctori în chimie.

Odată cu înfiinţarea în 1977 a secţiei de Inginerie Chimică disciplinele tehnologiei câştigă mult în importanţă, fiind predate cu un număr sporit de ore la specializările Tehnologie Chimică Anorganică şi Tehnologie Chimică Organică.

Urmează apoi în 1972 fuzionarea catedrei cu cea de Chimie Organică sub conducerea d-nei profesoare Maria Ionescu şi apoi comasarea ambelor catedre cu cea de Chimie Fizică sub conducerea profesorului Emil Chifu ca şef de catedră.

După decembrie 1989 odată cu reorganizarea facultăţii se reînfiinţează catedra de Chimie Tehnologică sub conducerea lect.Florin Jugrestan şi apoi din 1991 a conf.dr.N.Dulămiţă. Ca domenii de cercetare sunt abordate studii ale catalizatorilor pentru dehidrogenarea şi oxidehidrogenarea hidrocarburilor alchilaromatice, sub îndrumarea conf.N.Dulămiţă, existând şi o colaborare concretă cu Michigan State University, şi domeniul testării unor catalizatori utilizaţi în oxidehidrogenarea etilbenzenului. S-a pornit de asemenea şi o linie de cercetare iniţiată de conf.dr.Florin Irimie în domeniul fitoregulatorilor de creştere şi al biotehnologiei.

**Catedra de Inginerie Chimică** deserveşte învăţământul de inginerie chimică. Acesta sub forma instituţionalizată ia naştere în 1971 la Institutul Politehnic din Cluj cu secţia de Specializare Tehnologică a Materialelor de Construcţii, subingineri, în cadrul Facultăţii de Construcţii.

Transferată în 1979 la Facultatea de Chimie a Universităţii, acestei secţii cu profil de chimie industrială, i se adaugă, prin înfiinţare în 1977, încă două secţii de ingineri TVA şi TCO, prilej cu care şi denumirea facultăţii se modifică în Tehnologie Chimică. În 1990 învăţământul de inginerie chimică se completează cu secţia Ştiinţa şi Ingineria Materialelor Oxidice (SIMO).

Uriaşa muncă de organizare a învăţământului ingineresc în facultate şi a cercetării cu profil ingineresc a revenit profesorului Liviu Literat, şeful catedrei de Inginerie Chimică. Cu devotament, entuziasm, perseverenţă şi nu în ultimul rând cu deosebită competenţă a reuşit, în mare parte prin eforturi proprii, să aducă nivelul învăţământului de inginerie chimică de la Cluj la unul care face cinste prestigioasei Alma Mater Napocensis.

O retrospectivă a celor 20 de ani de inginerie chimică (1974-1994) la Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică a Universităţii surprinde câteva etape şi procese semnficative pentru facultate, Universitate şi centrul universitar Cluj: orientări spre învăţământul de inginerie, reprofilări de cadre didactice, laboratoare şi bază materială; completare cu personal didactic de specialitate, ingineri tineri, absolvenţi ai şcolilor cu tradiţie din ţară, iar mai apoi cu absolvenţi proprii; activitate intensă editoarială şi de lărgire a bazei de studiu şi cercetare a studenţilor; orientarea cercetării ştiinţifice spre zona aplicativă valorificând zestrea şi experienţa cercetării tradiţionale a facultăţii. Ca rezultat a sporit fără precedent cantitatea de inteligenţă protejată prin brevete.

Pe linia cercetării proprii sunt dezvoltate direcţiile principale:

- cercetare fundamentală în domeniul proceselor de transport şi transfer cu aplicaţii la modelarea şi asimilarea în sisteme cu şi fără reacţie chimică;
- studii în domeniul ingineriei proceselor de separare;
- cercetări în domeniul ingineriei sistemelor oxidice.

La cele şase catedre ale Facultăţii se adaugă şi *colectivul de metodica predării chimiei.*

Disciplina există ca atare în cadrul Facultăţii de Chimie, încă de la înfiinţarea ei, vizând pregătirea viitorilor profesori de chimie de la secţiile didactice (chimie şi chimie-fizică). Din 1988, se introduce ca disciplină facultativă şi la secţiile de inginerie chimică. Din anul universitar 1987/1988, această disciplină a primit o nouă orientare: s-au pus bazele unui Cabinet de Metodica Predării Chimiei (dotat cu un bogat material documentar, cu mijloace de învăţământ); au fost antrenaţi un număr mare de studenţi în cadrul Cercului de Metodica Predării Chimiei.

După ianuarie 1990, d-na lect.dr.Adriana Naumescu a pus bazele unui colectiv de Metodica Predării Chimiei, care la ora actuală este format din 6 membri, permanent preocupaţi de cele mai noi probleme ale didacticii. Menţionăm că în anul universitar 1989/90 a fost dotat un laborator de „Tehnica experimentului" foarte util pentru pregătirea viitorilor profesori de chimie şi fizică. Din 1987 au fost elaborate 48 lucrări de diplomă cu o diversitate tematică din domeniul metodicii predării chimiei.

Colectivul de „Metodica Predării Chimiei" răspunde de perfecţionarea profesorilor din învăţământul preuniversitar (14 judeţe). Din 1993/94 colectivul de „Metodica Predării Chimiei" este parte componentă a Seminarului Pedagogic Universitar, recent înfiinţat, revenindu-se astfel la tradiţia antebelică.

În încheierea acestei prezentări se cer reamintite numele de neuitat ale marilor noştri profesori care ne-au fost modele de adevăraţi dascăli, de mari patrioţi: Ion Tănăsescu, Raluca Ripan, Constantin Macarovici, Candin Liteanu, Ion Cădariu.

De-a lungul unei îndelungate perioade, profesorii noştri au ştiut, au reuşit să-şi apere demnitatea, să salveze ceea ce mai putea fi salvat, să ne insufle în mod tacit curaj, să fie exemple pentru noi în acea luptă grea de supravieţuire, să reziste umilinţelor, tracasărilor, ameninţărilor multora.

Pentru tot ceea ce au făcut pentru generaţii întregi de studenţi marilor noştri profesori le mulţumim din suflet şi-i păstrăm ca amintiri dragi în adâncul inimilor noastre.

Pentru a încheia cu un suflu de optimism această rememorare a 75 de ani de învăţământ chimic românesc la Alma Mater Napocensis, să ne întoarcem cu gândul la acel eroic decembrie 1989, care ne-a deschis perspectivele, ne-a permis să reluăm contactele cu lumea şi ştiinţa de peste hotare. Pe lângă numeroase deplasări în străinătate, la conferinţe şi congrese internaţionale, ale cadrelor didactice consacrate, o pleiadă de tineri de mare perspectivă, 17 la număr, sunt plecaţi mai cu seamă în SUA pentru desăvârşirea pregătirii lor profesionale prin obţinerea titlului de doctor în chimie. Odată cu revenirea lor în facultate vor fi, desigur, promotorii unui suflu nou, vor contribui în mod decisiv la mult doritul, necesarul reviriment al învăţământului românesc. Adăugând la aceasta şi reuşita, în ciuda marilor dificultăţi ale dotării facultăţii cu câteva aparate de performanţă ca fotodensitometru, spectrometru de masă şi mai cu seamă a spectrometrului de rezonanţă magnetică nucleară de înaltă performanţă (300 MHz), putem fi optimişti în legătură cu viitorul facultăţii noastre, putem spera să putem duce mai departe, cu cinste, făclia învăţământului şi ştiinţei chimice româneşti slujită cu atâta competenţă, abnegaţie şi devotament de ilustrii noştri înaintaşi.

# Cronică

## 75 ANI DE ÎNVĂŢĂMÂNT CHIMIC ROMÂNESC LA „ALMA MATER NAPOCENSIS" 20-21 MAI 1994, CLUJ-NAPOCA

Sub acest generic s-au desfăşurat la Cluj-Napoca în zilele de 20-21 mai a.c. lucrările Simpozionului Jubiliar dedicat aniversării a 75 de ani de la înfiinţarea Universităţii Daciei Superioare la Cluj.

Organizat de Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică, cu sprijinul Secţiei de Ştiinţe Chimice a Academiei Române, a Societăţii de Chimie din România şi a Ministerului Învăţământului, simpozionul a prilejuit aplecarea spre trecut şi omagierea personalităţilor creatoare de şcoală, iar în alt plan, întâlnire şi schimb de idei cu personalităţi, cadre didactice şi cercetători din numeroase centre, şcoli, institute de prestigiu din domeniul chimiei şi ingineriei chimice din ţară şi străinătate.

Traiectoria învăţământului de chimie, de la începutul său şi până în prezent, a fost urmărită în discursul „75 ani de învăţământ chimic românesc la Alma Mater Napocenesis" prezentat de prof.dr. Sorin Mager, decanul facultăţii. Din filele de istorie au fost scoase la lumină mărturii inedite privind oameni, fapte, împrejurări, contribuţii, împliniri şi minusuri în viaţa de organizare ştiinţifică a acestei instituţii de învăţământ superior.

Momente de semnificaţie aparte au fost prilejuite de conferirea, în semn de cinstire şi recunoştinţă, numelui profesorilor Ioan Tănăsescu, Raluca Ripan şi Candin Liteanu unor amfiteatre din facultate, precum şi de prezentarea de mesaje (diplome, donaţii, sponsorizări) din partea unor Universităţi, Institute de cercetare şi firme industriale din ţară şi de peste hotare. Au fost adresate mesaje din partea Universităţii din Bucureşti (prin prof.dr. Cristina Mandravel), a Universităţii „Blaise Pascal" din Clermont-Ferand, Franţa (prin prof.dr. G.Mousset), s-au făcut donaţii şi sponsorizări din partea firmei RIEDHAMMER (Industrieofenbau) din Nürnberg-Germania (prin ing.R.Sladek), a prof. dr. Gabriel Karl de la Guelph University Ontario-Canada şi a Societăţilor Comerciale (sponsori) CEROC, FARMEC, IRIS, NAPOCHIM, NATEX, SANEX şi TERAPIA din Cluj-Napoca, FAIMAR Baia-Marc, STICLA şi CIMENTUL Turda.

Lucrările simpozionului s-au desfăşurat pe 7 secţiuni cuprinzând conferinţe în plen (cp), comunicări (c), expuneri poster (p) şi dezbateri sub formă de masă rotundă (d).

În program au fost înscrise 313 titluri de lucrări, 5 conferinţe şi 3 dezbateri grupate pe secţiuni după cum urmează:

1. Chimie şi Tehnologie Organică34 (c), 18 (p) total 52 (48);

2. Chimie şi Tehnologie Anorganică 2 (cp), 39 (c), 35 (p)total 75 (53);

3. Chimie Analitică 1 (cp), 29 (c), 25 (p)total 50 (46);

4. Chimie Fizică şi Tehnologii Electrochimice 3 (cp), 32 (c), 16 (p), 1 (d) total 52 (50);

5. Inginerie Chimică 21 (c), 10 (p), 1 (d)total 32 (28);

6. Ştiinţa Materialelor Oxidice 21 (c), 15 (p), 1 (d) total 36 (34);

7. Metode şi tehnici de predare ale chimiei 18 (c), 1(d) total 19 (16)

Cu unele excepţii lucrările programate au fost susţinute (cifrele din paranteză) şi totodată la secţiunea de Chimie-Fizică au fost prezentate suplimentar două comunicări, iar la Ştiinţa Materialelor Oxidice - una (R.Sladek-Germania).

Simpozionul s-a bucurat de o largă şi selectă participare (peste 350 persoane) formată din cadre didactice şi de cercetare de la facultăţile de Chimie şi Chimie Industrială din Bucureşti, Iaşi, Timişoara, Braşov şi Craiova, de la Universităţile de Medicină şi Farmacie din Timişoara şi Cluj-Napoca, Universităţile de Ştiinţe Agricole din Timişoara şi Cluj-Napoca, Universitatea de Vest Timişoara, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, Universitatea din Baia-Mare.

Cercetarea academică şi aplicativă a fost reprezentată prin Institutele specializate ale Academiei Române din Bucureşti şi filiala Timişoara, Institutul de Chimie şi Chimico-Farmaceutic din Cluj-Napoca, IECB Bucureşti şi Timişoara, ZECASIN-Bucureşti, ICPE-Bucureşti, Institutul de Cercetări Fundulea-Bucureşti, ICPAO Mediaş şi IC Râşnov, Institutul de Cercetări Biologice Iaşi, CCMMM Bucureşti, ICERP Bucureşti şi filiala Ploieşti, CEPROCHIM Bucureşti, Centrul de Aparatură Analitică Control şi Semnalizare Cluj-Napoca, Centrul de Cercetări Chimice Craiova, Institutul de Cercetări şi Proiectări Miniere Cluj-Napoca, Compartimentul cercetare-dezvoltare PROCEMA şi CEROM Cluj-Napoca şi FAIMAR Baia-Mare.

Secţiunile ştiinţifice au găzduit participanţi şi comunicări de la Universităţi din Franţa („B.Pascal" din Clermont-Ferrand, „P.Sabatier"-Toulouse, „P.et M.Curie"-Paris, Univ. de Science-Rouen, Univ. Val de Marne), Germania (Univ. Heidelberg), Belgia (Univ. Bruxelles), Anglia (Loughborough Univ.), Elveţia (Univ. de Geneve), Ungaria (Univ. „Eotvos Lorand"-Budapesta), Slovacia (Acad. Istropolitana-Bratislava), Moldova (Univ. de Stat-Chişinău), precum şi de la Institutele academice de cercetare CNSR-Orsay-Franţa,

Institutul de Chimie-Fizică al Academiei Bulgare (Sofia), Academia de Ştiinţe din Chişinău (Moldova) şi Departamentul de Cercetare-Dezvoltare al firmei RIEDHAMMER din Nürnberg-Germania.

Facem precizarea că o parte din lucrările mai sus amintite sunt rodul unor colaborări între facultate şi instituţiile academice menţionate, realizate prin programe de specializare, schimb de cadre didactice, doctorat şi programe Tempus.

Printre personalităţile, care au onorat facultatea cu acest prilej, o listă de departe exhaustivă, ar putea consemna: prof.A.Furka de la Univ. „Eotvos Lorand" din Budapesta-Ungaria, prof.G.Mousset de la Univ. „B.Pascal" din Clermont-Ferand Franţa, dr.Ts.Drobrev şi dr.I.Ivanov de la Institutul de Chimie-Fizică al Academiei de Ştiinţe din Sofia-Bulgaria, dr.R.Sladek, şeful compartimentului dezvoltare al firmei RIEDHAMMER din Nürnberg-Germania, apoi profesorii Cristina Mandravel şi Elena Constantinescu de la Universitatea din Bucureşti, prof.dr.doc.ing.I.Teoreanu, E.Danciu, C.Luca, T.Vişan, Marcela Muntean, Gr.Bozga de la Universitatea Politehnica Bucureşti, prof.dr.ing.I.Drăgoi, Mariana Şora, I.Julean, I.Lazau de la Universitatea Tehnică Timişoara, prof.dr.ing.I.Siminiceanu şi I.Balasanian de la Universitatea Tehnică din Iaşi, prof.dr.G.Neamţu şi V.Tamaş de la Universitatea de Ştiinţe Agricole Cluj-Napoca, prof.P.Ilie şi I.Străuţ (Univ. Baia-Mare), dr.Georgeta Popescu (CCMMM Bucureşti), dr.N.Bonciocat (IECB-Bucureşti), dr.ing.N.Mirică (IECB-Timişoara), dr.D.Macarovici, Elena Hopârtean şi Al.Botar de la Institutul de Chimie Cluj-Napoca şi mulţi alţii.

Privind desfăşurarea lucrărilor pe secţiuni, trebuie menţionat că problematica subiectelor puse în discuţie a fost foarte largă şi diversă. S-au prezentat lucrări din preocupările ştiinţifice tradiţionale ale şcolilor şi colectivelor de cercetare româneşti şi din străinătate, au fost expuse rezultate elaborate în comun de cadre didactice ale facultăţii (în genere tinere) cu cercetători din laboratoare şi institute academice străine, s-au comentat probleme din sfera cercetării fundamentale, prospective şi aplicative, din domeniul ingineriei chimice cu implicaţii în modelarea, simularea, optimizarea proceselor şi a proiectării industriale, dezbateri din perimetrul docimologiei şi metodicii învăţământului de chimie.

O trecere în revistă a problemelor mai importante şi specifice acestor secţiuni sunt redate pe scurt în continuare.

La secţiunea Chimie şi Tehnologie Organică comunicările au surprins o paletă largă de probleme acoperind domeniul stereochimiei ciclurilor saturate, al sintezei coloranţilor şi peptidelor (Univ. „Eotvos L." Budapesta, Univ. Cluj), al sintezei şi reactivităţii combinaţiilor heterociclice (Univ. Cluj-Napoca). S-au prezentat unele probleme de chimie computaţională (Timişoara şi Univ. Cluj) de optimizarea sintezei organice (Univ. Ştiinţe Agricole Cluj), de cataliza eterogenă (Cluj, ZECASIN-Bucureşti), sinteze de compozite polimerice de uz stomatologic (Inst. Chimie Cluj). În ciuda diversităţii tematice, comunicările au îmbinat utilitatea practică cu o atentă investigare a aspectelor fundamentale de chimie şi inginerie.

Secţiunea Chimie şi Tehnologie Anorganică şi-a început lucrările prin omagierea prof.acad.Raluca Ripan (prof.G.Marcu). Comunicările s-au grupat în jurul unor direcţii de tradiţie ale catedrei de Chimie Anorganică (combinaţii complexe polinucleare şi compuşi metaloorganici), studii aplicative de spectroscopie IR, RX şi RES la compuşi anorganici de sinteză (Univ. Tehnică Iaşi) şi zeoliţi în medii topite sau cu incluziuni (Univ. Politehnica Bucureşti), metode de calcul (MNDO) pentru structuri electronice (Univ. Cluj). Din domeniul tehnologiei s-au remarcat studiile privind mecanismele de oxidare alcalină a cromiţilor (Univ. Tehnică Iaşi) şi datele de obţinere a unor luminofori pe bază de ZnS:Pb (Inst.Ch.Fiz.Acad.Bucureşti).

Secţiunea 3 (Chimie Analitică) şi-a deschis lucrările cu conferinţa de omagiere a profesorului Candin Liteanu, ctitorul Chimiei Analitice moderne româneşti (prof.S.Gocan).

În privinţa comunicărilor prezentate, acestea s-au înscris în zona surselor spectrale (colectiv CAACS Cluj-Napoca), a cromatografiei de lichide pe coloană şi strat subţire (Univ. Cluj), a electrozilor membrană (Univ.Tehnică Iaşi) şi senzorilor (Inst.Chimie Cluj). Au fost prezentate de asemenea evaluări numerice şi determinări de constante de aciditate, energii de activare şi coeficienţi de temperatură pentru diferite sisteme analitice (Univ. Cluj).

În secţiunea Chimie-Fizică şi Tehnologii Electrochimice tematica lucrărilor a încercat o joncţiune între subiecte de chimie-fizică tradiţională şi capitole de electrochimie teoretică şi aplicată. O jalonare de domenii şi probleme s-a realizat prin cele trei conferinţe:

* Complexation des cations trivalents par des molecules organique enolisable (prof.Guy Mousset, Univer. Clermont-Ferand, Franţa);

* Filme superficiale-modele de membrană în interacţiune cu substanţe din subfază (prof.E.Chifu, Univ. Cluj);

* Electrochimia, ştiinţă a interfeţei electrodice (prof.L.Oniciu, Univ Cluj)

Dintre studiile prezentate au reţinut interesul cercetările de voltametrie ciclică (Univ. Bucureşti şi Cluj), studiul echilibrelor acid-bază în topituri (Univ. Tehnică Bucureşti), prezentarea unui microbiosenzor pentru determinarea colinei (colaborare cu Univ. Val de Marne-Paris), datele asupra unor procese de membrană (Univ. Bruxelles-Belgia şi Cluj, CCMMM Bucureşti) şi de cinetica oxidării cu cromat a acidului tiomalic (Univ. Cluj), studiile de electrocristalizare (Acad. de Ştiinţe Bulgaria) şi electrodepunere (IECB Timişoara şi Univ. Cluj).

La secţiunea Inginerie Chimică problematica a gravitat în jurul proceselor de transfer şi al ingineriei reacţiilor chimice cu implicaţii în proiectare şi transpunere industrială. Au fost abordate probleme de modelare a proceselor de uscare (Univ. Tehnică Iaşi), de descompunere termică a dolomitei şi a unor procese chimice gaz-lichid (Univ. Tehnică Iaşi şi Univ. Cluj).

S-au prezentat studii de conducere optimală a

proceselor chimice şi de operare a reactoarelor chimice (Univ. Politehnică Bucureşti), procedee şi relaţii de calcul pentru dezvoltarea problemelor de inginerie chimică (Acad. Istropolitana, Bratislava-Slovacia), elemente privind tipizarea schimbătoarelor de căldură cu aripioare (Univ. Politehnica Bucureşti), Studii aplicate de sorbţie la catalizarea schimbătorilor de ioni (Univ. Cluj), date privind separarea unor sisteme în câmp centrifugal (Univ. Politehnica Bucureşti şi Univ. Cluj) şi prin rectificare (Univ. Cluj, CEROC, I.C. Râşnov). Un alt grup de probleme s-a referit la caracterizarea unor fluide magnetice (Univ. Tehnică Timişoara), la procesarea cărbunilor şi conversia oxizilor de carbon la hidrocarburi (ZECASIN-Bucureşti).

Secţiunea Poster a afişat studii catalitice pe zeoliţi (ICERP Bucureşti şi Ploieşti), date privind comportarea reologică a unor adezivi (Univ. Tehnică şi filiala Acad. Rom. Timişoara), calcule privind analiza exergetică a unor procese chimice (CCC Craiova şi Univ. Tehnică Iaşi), studii asupra unor procese de epoxidare şi copolimerizare (ZECASIN Bucureşti şi ICPM Cluj-Napoca), măsurători asupra unor coeficienţi de difuzie în medii poroase.

Lucrările secţiunii Ştiinţa Materialelor Oxidice au debutat cu un studiu de sinteză privind evoluţia cuptoarelor pentru arderea ceramicii fine, prezentat de ing.R.Sladek, şeful compartimentului cercetare-dezvoltare al firmei RIEDHAMMER din Nürnberg Germania, cea mai mare firmă constructoare de cuptoare industriale din Europa. Suplimentar, în afara programului au fost prezentate în continuare unele date privind orientarea şi strategii în cercetarea din industria ceramică.

Printre comunicările relevante susţinute în cadrul secţiunii se înscriu studiile de corelaţie procesare-structură-proprietăţi în cazul unor ceramici dielectrice (Univ. Politehnica Bucureşti), cercetările asupra potenţialului hidraulic şi comportarea la măcinare a cimenturilor portland (Univ. Tehnică Timişoara), datele de microscopie electronică asupra unor suporţi şi catalizatori pentru industria petrochimică (Univ. Cluj). Egal interes au stârnit studiile asupra unor pigmenţi ceramici (Univ. Tehnică Timişoara, Univ. Cluj, CEROC) şi glazuri colorate (Univ. Cluj, Univ. Tehnică Timişoara). Un loc aparte în bilanţul de informaţii îl ocupă lucrările privitoare la membranele oxidice (Univ. Cluj, PROCEMA Cluj), la filmele de oxizi metalici pe suport de sticlă (Inst. Chimie Cluj), glazurarea prin sinterizare (Univ. Politehnica Bucureşti).

În sfirşit, ultima dintre secţiuni (7) a fost axată pe dezbaterea problemelor de metodica predării chimiei în învăţământul preuniversitar. Au participat cu lucrări cadre didactice universitare (Univ. Cluj) şi din învăţământul liceal. Concluziile au fost cristalizate de asemenea în cadrul unei mese rotunde „Direcţii ale reformei învăţământului în etapa actuală".

În programul sesiunii a fost cuprinsă spre dezbatere, de asemenea, o problemă de stringentă actualitate şi de mare interes pentru şcoală, REFORMA ÎNVĂŢĂMÂNTULUI.

Aspecte şi implicaţii ale reformei la nivelul învăţământului preuniversitar, superior şi al cercetării ştiinţifice au fost dezbătute separat pentru cele trei segmente.

Pentru învăţământul de chimie şi cercetare discuţiile au avut loc în cadrul secţiunii de Chimie-Fizică şi au fost axate pe câteva consideraţii prezentate de dr.N.Bonciocat (IECB Bucureşti) la care au contribuit prof.L.Oniciu, E.Chifu, I.Baldea şi S.Agachi (Univ. Cluj).

Printre concluzii s-a desprins ideea unui învăţământ mai puţin încărcat didactic, cu activităţi practice mai extinse, timp mai mult pentru studiul individual şi condiţii materiale şi documentare mai bune.

Problemele învăţământului de inginerie au fost dezbătute în cadrul secţiunilor de Inginerie Chimică şi Ştiinţa Materialelor Oxidice, reunite sub coordonarea prof.dr.ing.L.Literat. Au participat cu puncte de vedere prof.dr.ing.I.Teoreanu, E.Danciu, Marcela Muntean, Gr.Bozga (Univ.Politehnica Bucureşti), prof.dr.ing.I.Balasanian, I.Siminiceanu (Univ.Tehnică Iaşi), prof.dr.ing. Drăgoi şi I.Lazau (Univ. Tehnică Timişoara), conf.dr.ing. Eugenia Gavrilă, Al.Pop, F.Buturca, S.Agachi, N.Dulamita (Univ. Cluj-Napoca).

S-a arătat, printre altele, că învăţământul de inginerie chimică, fiind mult mai complex decât cel universitar, ocupă o poziţie particulară atât în universităţile străine (europene, americane) cât şi autohtone sau din ţările învecinate. Există deosebiri de punte de vedere importante între politehnicile din diversele ţări apusene şi modelele diferă ca atare atât în privinţa disciplinelor, cât şi a încărcării orare în planurile de învăţământ, majoritatea gravitând în jurul a 30 ore pe săptămână.

S-a subliniat ideea că la jalonarea planurilor de învăţământ trebuie să se aibă în vedere baza tehnică didactică şi de cercetare existentă, baza documentară şi posibilităţile de asigurare ale acestora.

La preluarea unor modele este absolut necesar să se ţină seama de condiţiile în care acţionează acestea, de compatibilizarea lor cu realitatea românească (stadiul industriei, al cercetării şi proiectării), iar transpunerea să se facă de aşa manieră încât ceea ce s-a verificat a fi bun şi funcţional în învăţământul de inginerie chimică românesc să nu fie stricat, ci perfecţionat.

Încercând în încheiere o apreciere generală, cât mai obiectivă cu putinţă, considerăm că ambianţa creată, condiţiile de desfăşurare, nivelul ştiinţific al lucrărilor, calitatea şi numărul participanţilor, interesul acordat şi spectrul problemelor dezbătute, contactele personale realizate, toate la un loc s-au înscris pe coordonatele unei manifestări ştiinţifice de înaltă ţinută care, sperăm, va stărui şi va constitui punct de referinţă în amintirea participanţilor, care au omogiat alături de noi cele trei sferturi de veac scurse de la înfiinţarea Universităţii Daciei Superioare şi odată cu ea a învăţământului românesc de chimie la Cluj.

Prof. dr. ing. LIVIU LITERAT

SIMION GOCAN

# Candin Liteanu-personalitate de seamă în chimia analitică

Profesorul doctor docent Candin Liteanu, om de ştiinţă emerit, s-a născut în 6 iulie 1914, în satul Ciugudul de Sus, judeţul Alba, dintr-o familie de ţărani.

A urmat şcoala primară în satul natal, după care a continuat liceul la Aiud. A absolvit Academia de Înalte Studii Agronomice, specialitatea Chimie şi Tehnologie Agricolă, în anul 1937. În continuare a urmat cursurile Facultăţii de Ştiinţe, specialitatea chimie, pe care a absolvit-o în anul 1941, ca student strălucit.

Şi-a susţinut teza de doctorat, intitulată „Studiu fizico-chimic asupra heteropoliacizilor", în anul 1945, sub conducerea prof.Raluca Ripan. Acest titlu îi este recunoscut de către Comisia Superioară de Diplome abia în anul 1964, doi ani mai târziu obţinând titlul de Doctor docent în chimie şi dreptul de a conduce doctoranzi. În anul 1971 îi este conferit, de către Consiliul de Stat, titlul de Om de Ştiinţă Emerit, în semn de preţuire pentru activitatea meritorie în domeniul instruirii şi educării studenţilor şi a contribuţiei aduse la dezvoltarea învăţământului şi culturii în România.

După absolvirea facultăţii, în 1941, până la sfârşitul vieţii, la 30 mai 1990, şi-a desfăşurat activitatea şi a menţinut legătura cu locul său de muncă, Facultatea de Chimie. Datorită inteligenţei sale excepţionale şi dăruirii profesionale totale, a reuşit, ca în numai 10 ani, să parcurgă toate treptele ierarhice universitare ale acelor ani, astfel că în anul 1951 era deja profesor.

La începutul carierei sale ştiinţifice a fost un colaborator al prof.Raluca Ripan, publicând o serie de studii, care erau o continuare a celor legate de teza de doctorat, precum „Studiu fizico-chimic asupra heteropoliacizilor". În această direcţie a publicat 11 lucrări ştiinţifice, în perioada anilor 1945-1952.

Începând cu anul 1952 şi-a urmat calea proprie de cercetare în chimia analitică modernă.

Profesorul C.Liteanu a avut darul de a polariza în jurul său, tot timpul vieţii, un mare număr de colaboratori, în cele mai diverse direcţii de cercetare ştiinţifică. Datorită documentării la zi şi a spiritului său inventiv, era un izvor nesecat de idei. Aşa se explică numărul mare de lucrări ştiinţifice publicate: 305, din care 235 în ţară şi 70 în străinătate, în 23 reviste de prestigiu, la care se adaugă cele 36 brevete de invenţie.

Numărul mare de lucrări ştiinţifice, precum şi căile abordate, se înscriu pe direcţii teoretice

Prof. dr. SIMION GOCAN, Universitatea Babeş Bolyai, Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

şi practice ca, în primul rând cele legate de teoria determinării punctului de echivalenţă şi a limitei de detecţie, prin utilizarea metodelor statistice. În această direcţie trebuie arătată contribuiţia profesorului C.Liteanu şi a colaboratorilor săi la dezvoltarea teoriei şi metodologiei statistice cu aplicaţii la analiza urmelor. Această activitate s-a concretizat într-un număr mare de articole ştiinţifice publicate în ţară şi străinătate, precum şi într-o carte de referinţă, „Statistical Theory and Metodology of Trace Analysis", publicată în Anglia (Ellis Horwood), precum şi în ţară (Ed. Scrisul Românesc).

Un alt domeniu de pionierat, prin care au fost deschise posibilităţile de cercetare de mare interes ştiinţific, a fost cel al senzorilor electrochimici ion-sensibili. Ca urmare a rezultatelor teoretice şi aplicative s-a format Centrul de Cercetări de Chimie Analitică, cu activitate de cercetare şi microproducţie, care funcţionează în prezent la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca.

Primele lucrări în acest domeniu, începând cu anul 1970, au abordat studiul electrozilor-membrane polimere + plastifiant în diferite titrări potenţiometrice. Într-un alt grup de lucrări a fost studiat electrodul-membrană din hârtie de pergament, impregnată cu $BaSO_4$, ca electrod indicator în titrarea potenţiometrică acido-bazică. Tot în aceeaşi perioadă a fost abordat şi studiul electrozilor pretrataţi de Pt, Pd-hidrogen, în titrarea potenţiometrică. În anul 1972 publică prima lucrare despre electrozi membrană ion-selectivi (EMIS) din precipitate, după care urmează seria lucrărilor cu electrozi membrane ion-selectivi ceramici pe bază de $Ag_2S$. Domeniul studiului electrozilor membrană este lărgit cu studiul electrozilor cu membrană lichidă formată din diferiţi solvenţi organici.

După publicarea studiilor în perioada anilor 1970/77 începe o serie de lucrări cu caracter teoretic mai pronunţat, care au avut menirea să fundamenteze noţiunile de bază cum ar fi: estimarea limitei domeniului de liniaritate pentru funcţia electrolitică EMIS, precum şi a limitei de detecţie în domeniul neliniar al funcţiei electrodice EMIS. De asemenea, au fost abordate statistic funcţia electrodică, stabilitatea şi selectivitatea EMIS.

Aceste lucrări au fost publicate în reviste de mare prestigiu cum ar fi Analytical Chemistry, Talanta şi Mikrochimica Acta.

Toate acestea dovedesc aprecierea şi nivelul ridicat al şcolii clujene în acest domeniu.

A urmat o serie de lucrări în care a fost abordată problema studierii membranelor heterogene, iar în continuare a elaborat lucrarea „Bazele membranologiei" Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Cel de-al treilea domeniu în care prof.C.Liteanu a avut o contribuţie hotărâtoare pentru ţara noastră este cel al cromatografiei de lichide, unde a reuşit să formeze o echipă, ale cărei rezultate s-au bucurat de aprecierea specialiştilor din domeniul cromatografiei. La noi la catedră a fost utilizat pentru prima dată gradientul de temperatură pentru separarea pe coloană deschisă. Acest procedeu a dus la creşterea eficienţei coloanei de separare.

Tot de numele prof.C. Liteanu se leagă elaborarea monografiei privind utilizarea gradienţilor în cromatografia de lichide intitulată: „Gradient Chromatography" Editura Ellis Horwood, Chichester, Anglia, 1974 şi în limba română la Ed. Ştiinţifică, Bucureşti 1976, care este o lucrare de referinţă în domeniu. Simultan cu aceste lucrări a apărut şi lucrarea „Cromatografia de lichide", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974.

În acest domeniu se remarcă lucrările privind separarea unor clase de compuşi prin cromatografia pe hârtie şi strat subţire cu gradient de temperatură. A urmat seria de lucrări în care s-au pus bazele teoretice ale acestei tehnici. Rezultatele acestor cercetări au fost publicate în revistele din ţară şi străinătate Talanta, Bulletin de la Société Chimique de France şi Jurnalul de Chimie Pură şi Aplicată, IUPAC.

Lărgirea domeniului preocupărilor în privinţa elaborării unor tehnologii de obţinere a diferitelor faze staţionare, a condus la formarea Centrului de Cercetare şi Microproducţie de Materiale şi Dispozitive Cromatografice, la început în cadrul catedrei, iar în prezent îşi desfăşoară activitatea la Institutul de Chimie Cluj-Napoca.

Într-o altă serie mai mare de lucrări se ocupă de problema determinărilor complexometrice ale unor cationi; în acest context a fost studiată descompunerea și formarea unor complexonați.

De asemenea, merită amintite studiile de mare finețe privind cinetica formării unor precipitate, în special de $BaSO_4$.

În cadrul colaborărilor cu colectivul de la Institutul de Chimie Cluj-Napoca preocupările de cercetare și lucrările publicate se referă la studiul vanadaților, studiul formării și descompunerii apatitei fosfatului de diamoniu, concentrarea acidului fosforic prin distilarea azeotropă și altele.

Nu se poate încheia această sintetică trecere în revistă a activității profesorului C.Liteanu, fără a aminti seria de lucrări în care a abordat problema elaborării unor metode rapide de analiză, precum și cercetările în domeniul îngrășămintelor cu solubilizare lentă.

Cele trei direcții majore, în care și-a desfășurat activitatea de cercetare, și-au dovedit viabilitatea fiind și astăzi printre domeniile de mare interes pentru chimia analitică modernă.

A avut o prezență însemnată la manifestările științifice, fiind invitat, pentru a ține conferințe plenare, la o serie de congrese și simpozioane internaționale. A fost animatorul conferințelor naționale de chimie analitică, reușind să aducă la aceste conferințe o serie de mari personalități din Europa și chiar din SUA.

Profesorul Candin Liteanu a fost o personalitate cunoscută și apreciată în lumea specialiștilor, atât în țară cât și în străinătate. Această recunoaștere a venit și prin propunerea de acordare a titlului de Doctor Honoris Causa al Universității Beçanson Franța. Nu a putut da curs acestei recunoașteri din cauza celor care, cu obstinație, îi negau meritele și care aveau putere de decizie. A fost membru în colegiul de redacție al revistelor Talanta și Analusis.

Pe plan didactic ne-a rămas de la profesorul Candin Liteanu o moștenire de care profită și astăzi studenții și chimiștii analiști. În acest sens este destul să amintim cărțile: Chimia Analitică Calitativă, ajunsă la ediția a IV-a, Chimia Analitică Cantitativă-Titrimetrie, ajunsă la ediția a VI-a, și Separatologia Analitică.

Era mândru de generațiile de chimiști la formarea cărora și-a adus contribuția, considerând acest lucru ca una din marile realizări.

Am dorit ca această prezentare a activității de o viață a profesorului C.Liteanu să fie simplă, așa cum de altfel i-a fost și viața, de o modestie rară, cum numai la oamenii aleși se întâlnește.

Era un om neprotocolar și de aceea la el se putea apela de dimineața până seara. Cred că singura zi din săptămână în care putea lucra nestingherit era duminica.

Crezul profesorului Liteanu era ca prin munca lui să fie un umil slujitor al neamului.

A avut o deosebită sensibilitate pentru rezolvarea problemelor apărute în industria chimică, legate de competența sa. Era solicitat permanent, răspunzând cu promptitudine. A ținut multe conferințe de specialitate pentru chimiștii din industrie. Și în acest domeniu a dat dovadă de un altruism exemplar.

Respectul colegilor și colaboratorilor săi se datora pregătirii sale și devotamentului pentru tot ce făcea. Se entuziasma de un rezultat reușit, pe care îl prezentai, aproape ca un copil de un cadou. Discuțiile pe care le purtai trebuiau argumentate serios, admitea să fie contrazis, dar cu argumente. Era adeptul că orice rezultat să fie finalizat într-un mod corespunzător valorii acestuia. Știa să-și încurajeze colaboratorii și să-i stimuleze.

Figura profesorului C.Liteanu rămâne, pentru generațiile care urmează, un model de dăruire al cercetătorului pasionat și al cadrului didactic devotat profesiei.

Prin acest neînsemnat omagiu, pe care astăzi încercăm să îl aducem celui care a fost prof.dr.doc. CANDIN LITEANU, om de știință emerit, prin denumirea sălii care îi va purta numele, încercăm să reparăm post-mortem, atât cât depinde de noi, unele din nedreptățile, de care nu a fost scutit în ultima perioadă a vieții sale.

În memoria noastră el va rămâne o personalitate de primă mărime a chimiei analitice moderne.

GEORGETA ANDREI
MIRELA MORARU
CONSTANTIN ANDREI
ION HOGEA
STANA PIŢĂ
MIHAELA ROŞCA

# Compozite poliolefinice cu absorberi IR

C.Z.: 678. 742

*This paper presents the study of tensile, optical and thermal insulating properties of the films prepared from low density polyethylene (LDPE) and 2-6% inorganic powders absorbing IR radiation (silica, zeolite and kaolin). These properties were influenced by the type and the content of IR absorber used. The best thermal insulating properties were obtained at LDPE films with 6% $SiO_2$, without modification of the visible light trasmittance.*

Utilizarea foliilor de polietilenă pentru protejarea culturilor agricole este cunoscută din 1954, iar foliile din policlorură de vinil se foloseau în Japonia încă din 1940 [1].

În anul 1980 suprafaţa agricolă acoperită cu solarii era de 80 000 ha din care Japonia ocupa 30 000 ha, Italia 20 000 ha, Spania 11 000 ha, România 5 000 ha şi Franţa 4 000 ha [2].

Materialele plastice folosite în agricultură sub formă de folii, pentru protejarea culturilor agricole, sunt supuse acţiunii luminii solare. Radiaţiile luminii solare cuprind raze ultraviolete, vizibile şi infraroşii, cu lungimi de undă până la 2,5μ [3-5].

Radiaţiile ultraviolete sunt acele radiţii, care au lungimile de undă cuprinse între 0,3 şi 0,4μ. Aceste radiaţii influenţează creşterea normală a plantelor, însă prezintă dezavantajul de a degrada materialul plastic folosit.

Radiaţiile vizibile cu lungimile de undă cuprinse între 0,38 şi 0,76μ sunt necesare dezvoltării generale a plantelor, iar radiaţiile infraroşului apropiat cu lungimile de undă până la 2,5μ duc la încălzirea solului şi a plantelor, încălzire care are loc în timpul zilei.

Radiaţiile emise de sol şi plante în timpul nopţii sunt radiaţii infraroşii cu lungimi de undă mai mari de 2,5μ. Emisia radiaţiilor cu lungimile de undă cuprinse între 2,5 - 7,5μ este diminuată de umiditatea atmosferei şi emisia radiaţiei cu lungimea de undă de 12,5μ este micşorată de conţinutul de dioxid de carbon. Emisia radiaţiilor cu lungimile de undă cuprinse între 7,5 şi 12,5μ nu este împiedicată de nici un factor natural. Pierderea de energie termică în acest domeniu denumită „fereastră atmosferică" este foarte importantă pentru culturile agricole în condiţiile atmosferice specifice îngheţului.

Pentru închiderea „ferestrei atmosferice", îmbunătăţindu-se astfel microclimatul la culturile agricole, se folosesc foliile din material plastic, de acoperire, care trebuie să fie transparente la radiaţiile luminii solare în timpul zilei şi în acelşi timp să prezinte o capacitate de absorbţie cât mai mare a radiaţiilor emise de sol şi plante în timpul nopţii, radiaţii cu lungimi de undă mai mari de 2,5μ. Absorbţia acestor radiaţii este determinată de natura materialului plastic folosit la acoperirea culturilor agricole. Astfel prin folosirea unei polietilene speciale, denumită uneori în literatura de specialitate „termică", se micşorează transmisia radiaţiilor cu lungimile de undă de 7 -13μ. Aceste radiaţii reprezintă 90% din radiaţiile cu lungimile de undă 2,5 - 35μ emise de sol în timpul nopţii [6].

Ing. GEORGETA ANDREI şi ing. MIHAELA ROŞCA, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti, ing.MIRELA MORARU, dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, fiz. ION HOGEA şi chim. STANA PIŢĂ, Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi

Informațiile de literatură, cunoscute în special sub formă de brevete, indică obținerea acestor folii „termice" din compozite de polietilenă de densitate joasă cu 2 - 10% umpluturi anorganice, dintre care se menționează: $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Al_2(OH)_3$, diferite tipuri de silicați naturali și sintetici, borax, $BaSO_4$, fosfați etc. [7-18].

În această lucrare se studiază proporțiile filmelor termice obținute din compozite pe bază de polietilenă de densitate joasă cu diferiți absorberi IR.

**Partea experimentală**

Pentru obținerea de filme, care să conțină absorberi IR, s-a folosit o polietilenă de densitate joasă fabricată de PETROBRAZI S.A. cu indicele de fluiditate de 0,35 g/10 min și densitatea de 0,921 g/cm$^3$.

În calitate de absorberi IR s-au folosit $SiO_2$ (FK 320DS-Degussa și ROMSIL-România) zeolit (Sipernat 44-Degussa și AZAB-România). De asemenea s-a folosit și un aluminosilicat natural (Caolin de Vadu Crișului-România).

În tabelul 1 se prezintă unele proprietăți ale acestor absorberi IR folosiți la obținerea de filme pe bază de PEDJ.

Compozitele PEDJ/Absorberi IR s-au obținut prin amestecarea PEDJ cu absorberi IR pe un valț de laborator tip BERSTORFF, timp de 10 min la temperatura de 150°C. Conținutul de absorber IR a fost de 2 - 6%. Ca stabilizator termic s-a folosit Irganox 1076 și drept fotostabilizatori s-au folosit absorberi UV și amine împiedicate steric (HALS).

La compozitele obținute din polietilenă de densitate joasă și diferite tipuri de absorberi IR s-a urmărit dacă natura și concentrația umpluturii influențează curgerea în topitură, prin determinări de indici de fluiditate (IF), conform ASTM 1238-73, la temperatura de 190°C și sarcina de 2,16 kg.

Filmele de PEDJ/Absorberi IR de grosime 0,18 mm obținute prin compresie la temperatura de 150°C, au fost caracterizate prin:

- proprietăți la tracțiune, conform ASTM D 882-75, pe un aparat tip FP 10/1 (VEB) cu o viteză de tragere de 500 mm/min;
- transmisia totală a luminii și opacitatea conform ASTM D 1003-61;
- proprietățile termice determinate conform normei spaniole UNE 53 328 (1985) cu un spectrofotometru „Specord IR-75".

**Tabelul 1**

PROPRIETĂȚILE ABSORBERILOR IR FOLOSIȚI LA OBȚINEREA DE FILME TERMICE

| Absorber IR Proprietăți | $SiO_2$ | | Zeolit | | Caolin de Vadu Crișului |
|---|---|---|---|---|---|
| | FK 320DS | ROMSIL | Sipernat 44 | AZAB | |
| Suprafața specifică BET, m$^2$/g | 170 | 125,5 | 35,4 | 2,0 | 9,0 |
| Densitatea medie a particulelor, μ | | | 1,2 | 3,7 | |
| Greutatea volumetrică, g/cm$^3$ | 0,08 | 0,14 | 0,45 | 0,60 | 0,55 |
| Umiditatea, % (2h la 105°C) | 6 | 4 | 5 | 4 | 0,6 |
| Pierderile la calcinare, % (1h la 800°C) | 7 | 5 | 14,1 | 13,7 | 11,2 |

**Rezultate şi discuţii**

În tabelul 2 se prezintă proprietăţile filmelor de PEDJ cu absorberi IR urmărindu-se atât variaţia indicilor de fluiditate (IF), cât şi a proprietăţilor la tracţiune odată cu creşterea concentraţiei conţinutului de absorberi IR de la 2 la 6%.

Se constată că odată cu creşterea concentraţiei de la 2 la 6% absorber IR are loc scăderea indicelui de fluiditate de la 0,34 la 0,27 g/10 min în cazul folosirii $SiO_2$ şi menţinerea constantă a indicelui de fluiditate în cazul folosirii zeoliţilor Sipernat 44 şi AZAB şi a Caolinului de Vadu Crişului.

De asemenea din tabelul 2 se observă că prin folosirea silicei şi a zeolitului nu se modifică semnificativ rezistenţa la rupere, în timp ce alungirea la rupere se schimbă funcţie de natura absorberului IR folosit.

Astfel, în cazul folosirii silicei în concentraţie de 6%, are loc o scădere a alungirii la rupere de la 600 la 550%, iar filmele, care conţin 6% zeolit, au alungirea la rupere comparabilă cu a filmelor de PEDJ.

Filmele, care conţin caolin, prezintă o scădere atât a rezistenţei, cât şi a alungirii la rupere odată cu creşterea concentraţiei de la 2 la 6%.

La obţinerea de filme cu proprietăţi termice pentru a fi utilizate în agricultură este necesar ca aceste filme să fie pe de o parte transparente la radiaţiile luminii solare, iar pe de altă parte să fie cât mai opace la radiaţiile emise de sol şi plante.

**Tabelul 2**

PROPRIETĂŢILE FILMELOR PEDJ/ABSORBERI IR DE GROSIME 0,18 mm

| Proba | Compoziţie | IF, g/10 min | Rezistenţa la limita de curgere, daN/cm$^2$ | Rezistenţa la rupere, daN/cm$^2$ | Alungire la rupere, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | PEDJ | 0,36 | 102,3 | 187,0 | 600 |
| 1 | PEDJ/2% FK 320 DS | 0,34 | 113,7 | 182,4 | 570 |
| 2 | PEDJ/4% FK 320 DS | 0,28 | 113,0 | 183,4 | 560 |
| 3 | PEDJ/6% FK 320 DS | 0,27 | 118,0 | 172,6 | 550 |
| 4 | PEDJ/2% ROMSIL | 0,34 | 110,6 | 171,2 | 580 |
| 5 | PEDJ/4% ROMSIL | 0,32 | 110,7 | 177,4 | 570 |
| 6 | PEDJ/6% ROMSIL | 0,27 | 108,3 | 173,5 | 550 |
| 7 | PEDJ/2% SIPERNAT 44 | 0,37 | 107,4 | 174,4 | 600 |
| 8 | PEDJ/4% SIPERNAT 44 | 0,35 | 106,3 | 178,3 | 600 |
| 9 | PEDJ/6% SIPERNAT 44 | 0,34 | 109,8 | 170,0 | 595 |
| 10 | PEDJ/2% AZAB | 0,36 | 106,0 | 172,7 | 600 |
| 11 | PEDJ/4% AZAB | 0,35 | 103,6 | 164,5 | 590 |
| 12 | PEDJ/6% AZAB | 0,36 | 104,9 | 166,2 | 600 |
| 13 | PEDJ/2% Caolin de Vadu Crişului | 0,36 | 102,9 | 160,0 | 510 |
| 14 | PEDJ/4% Caolin de Vadu Crişului | 0,35 | 113,3 | 159,5 | 500 |
| 15 | PEDJ/6% Caolin de Vadu Crişului | 0,34 | 108,5 | 146,4 | 400 |

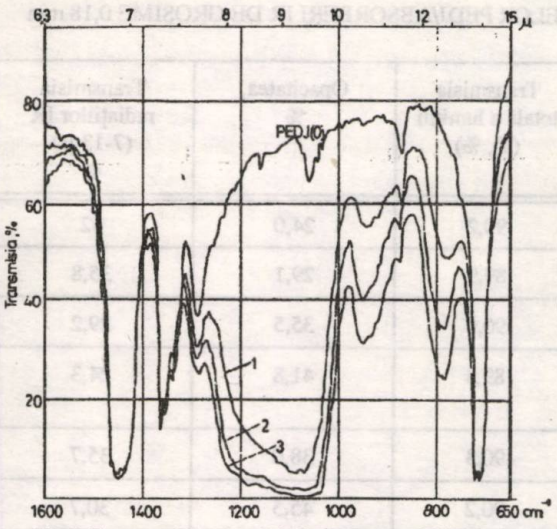



Fig.1 Spectre de transmisie în IR pentru PEDJ (o); PEDJ/2% FK 320DS (*1*); PEDJ/4% FK 320DS (*2*); PEDJ/FK 320DS (*3*)

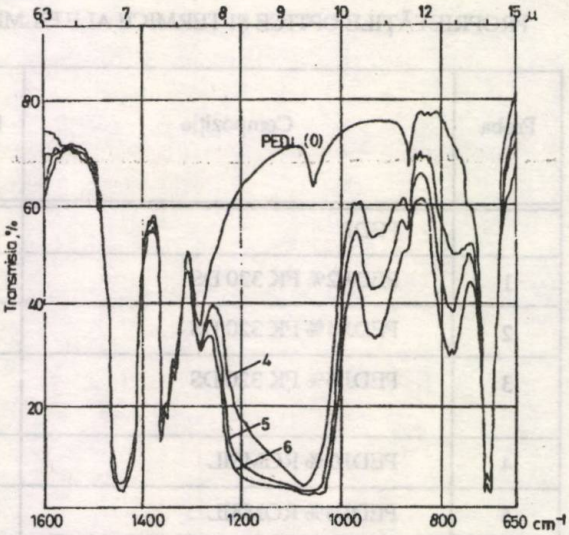



Fig.2 Spectre de transmisie în IR pentru PEDJ (o); PEDJ/2% ROMSIL (*4*); PEDJ/4% ROMSIL (*5*); PEDJ/6% ROMSIL (*6*)

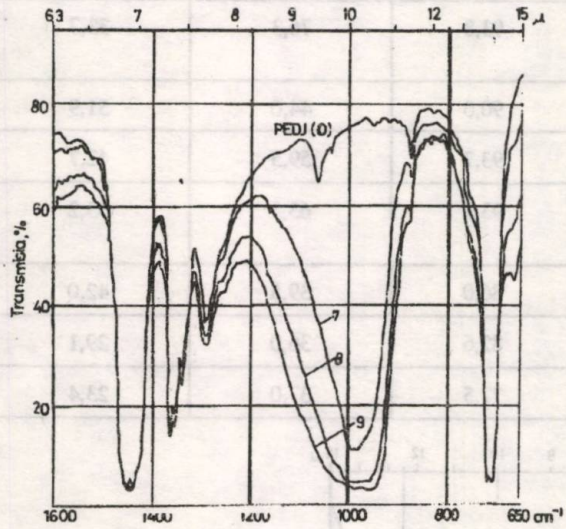



Fig.3 Spectre de transmisie în IR pentru PEDJ (o); PEDJ/2% Sipernat 44 (*7*); PEDJ/4% Sipernat 44 (*8*); PEDJ/6% Sipernat 44 (*9*)

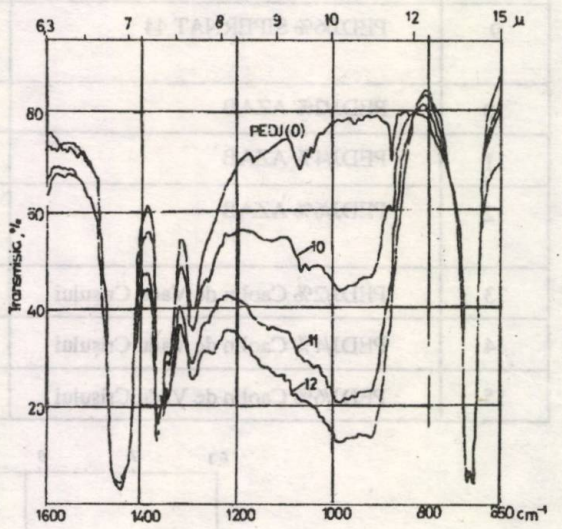



Fig.4 Spectre de transmisie în IR pentru PEDJ (o): PEDJ/2% AZAB (*10*); PEDJ/4% AZAB (*11*); PEDJ/6% AZAB (*12*)

În figurile 1-5 se prezintă spectrogramele de transmisie în infraroşu (6,3 - 15μ), punându-se în evidenţă absorbţia, funcţie de natura absorberului IR folosit.

În timp ce filmele, care conţin silice, prezintă o absorbţie între 8-10μ, filmele cu acelaşi conţinut de zeolit sau caolin au un maxim de absorbţie între 9 şi 11μ.

Spre deosebire de filmele cu silice ROMSIL şi FK 320DS, care prezintă spectre de absorbţie asemănătoare (fig.1,2), filmele, care conţin Sipernat 44, prezintă o absorbţie mai îngustă (fig.3), în comparaţie cu filmele care conţin AZAB, la care domeniul de absorbţie este mult mai larg (fig.4).

Pentru toate tipurile de absorberi IR folosiţie odată cu creşterea concentraţiei de la 2 la 6% are loc creşterea absorbţiei radiaţiilor IR cu lungimile de undă de 7-13μ, funcţie de natura absorberului IR folosit (tabelul 3).

**Tabelul 3**

PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI TERMICE ALE FILMELOR PEDJ/ABSORBERI IR DE GROSIME 0,18 mm

| Proba | Compoziție | Transmisia totală a luminii ($T_t$, %) | Opacitatea, % | Transmisia radiațiilor IR (7-13 μ) % |
|---|---|---|---|---|
| | PEDJ | 90,2 | 24,0 | 62 |
| 1 | PEDJ/2% FK 320 DS | 89,9 | 29,1 | 35,8 |
| 2 | PEDJ/4% FK 320 DS | 90,0 | 35,5 | 29,2 |
| 3 | PEDJ/6% FK 320 DS | 89,3 | 41,8 | 24,3 |
| 4 | PEDJ/2% ROMSIL | 90,3 | 38,0 | 35,7 |
| 5 | PEDJ/4% ROMSIL | 90,2 | 45,5 | 30,7 |
| 6 | PEDJ/6% ROMSIL | 90,1 | 49,5 | 26,7 |
| 7 | PEDJ/2% SIPERNAT 44 | 92,2 | 55,0 | 45,9 |
| 8 | PEDJ/4% SIPERNAT 44 | 94,2 | 68,3 | 37,3 |
| 9 | PEDJ/6% SIPERNAT 44 | 93,8 | 76,3 | 33,7 |
| 10 | PEDJ/2% AZAB | 90,0 | 44,0 | 51,9 |
| 11 | PEDJ/4% AZAB | 93,7 | 59,5 | 42,7 |
| 12 | PEDJ/6% AZAB | 93,9 | 63,5 | 33,2 |
| 13 | PEDJ/2% Caolin de Vadu Crișului | 86,0 | 39,5 | 42,0 |
| 14 | PEDJ/4% Caolin de Vadu Crișului | 82,6 | 36,0 | 29,1 |
| 15 | PEDJ/6% Caolin de Vadu Crișului | 77,5 | 37,0 | 23,4 |

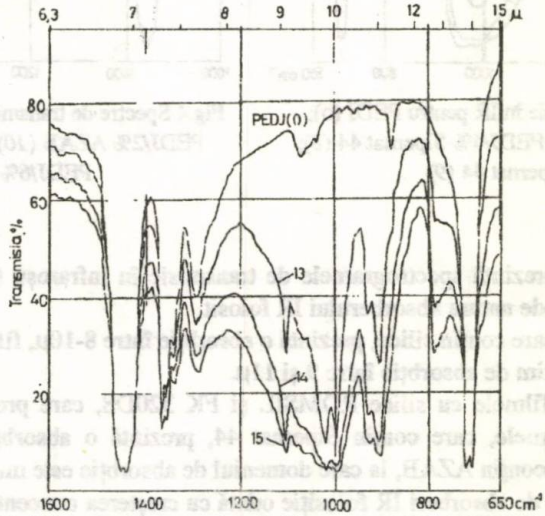



Fig.5 Spectre de transmisie în IR pentru: PEDJ (o);PEDJ/2% Caolin de Vadu Crișului (*13*); 4% Caolin de Vadu Crișului (*14*); 6% Caolin de Vadu Crișului (*15*)

Cele mai bune proprietăţi termice sunt obţinute la filmele, care conţin 6% silice (FK 320DS şi ROMSIL), fără a fi modificată transmisia totală a luminii.

Introducerea de diferiţi absorberi IR în compoziţia filmului de polietilenă duce la creşterea opacităţii acestor filme, în tot intervalul de concentraţii de 2-6%.

**Concluzii**

1. Proprietăţile la tracţiune ale filmelor de PEDJ, care conţin 2-6% absorberi IR, sunt determinate de natura absorberului IR folosit.

2. Transmisia totală a luminii vizibile nu este modificată de introducerea a 2-6% silice şi zeoliţi.

3. Opacitatea filmelor de polietilenă cu 2-6% absorberi IR creşte indiferent de natura şi conţinutul de absorber IR folosit.

4. Cele mai bune proprietăţi de izolare termică se obţin la filmele de polietilenă, care conţin 6% $SiO_2$ (FK 320DS şi ROMSIL), fără a se modifica transmisia totală a luminii.

**Bibliografie**


1. *** Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **7**, 1967, p.518
2. *** Plastic Industry Europe, iunie 1983
3. ROBLEDO de PEDRO, F., Rev.Plast.Mod., **50**, nr.353, 1985, p.585
4. ROBLEDO de PEDRO, F., Rev.Plast.Mod., **53**, nr.371, 1987, p.624
5. MARTIN VINCENTE, L., Rev.Plast.Mod., **53**, nr.370, 1987, p.462
6. YILMAZER, U., BAKAR, M.; KIOUL, A., J. Plastic Film and Sheeting, **7**, 1991, p.43
7. BAROZIER, J. P., Brevet Franţa 1574088,1969
8. STAHLKE, K-R; BECKER, W; şi STREIB, H, Brevet Germania 2948911,1981
9. GRACIANO J.TAPIA, Brevet S.U.A. 4134875,1979
10. CHEVALLIER, G., Rev.Gen.Cautch.Plast., **662**, 1986, p.75
11. CHEVALLIER, G., Brevet Franţa 2587711,1987
12. FOKUSHIMA, N., NAKAE, K. şi TERASAWA, T. Brevet Franţa 2456753,1980
13. GALESKI, A., KALINSKI, R şi KRYSZEWSKI, M., Brevet S.U.A. 4411704, 1983; C.A. 100, 1984, 52636q
14. *** Brevet Japonia 57162754,1982; C.A. 98, 1983, 90750 v
15. TOSHIO, T., KAZUO, S. şi MITSUO, N. Brevet Japonia 62215641,1986; C.A. 107, 1987, 238317m
16. *** Brevet Nth. Appl. NL 8501174, 1986; C.A. 106, 1987, 197338c
17. GRACIANO J.TAPIA şi OSCAR, G. MARTINEZ, Brevet Spania ES 542458, 1986; C.A. 108, 1988, 188050s
18. ALLINGHAM, Y., VOFSI, D. şi GASSNER, S.A., Brevet S.U.A. 2470781, 1981


Intrat în redacţie: 4 III 1994

IOAN PREJMEREANU
ION SEBE
LUCIAN FLORU

# Sinteze de *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline

## II. Reacţia diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$- pirazolinei cu aminele

C.Z.: 547. 873

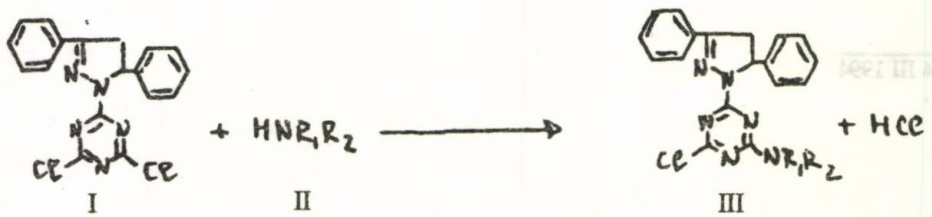
*This is a further study of the dichloro-s-triazine-$\Delta^2$- pyirazoline behaviour as an amine acylation agent and of the important influential factors, e.g. amine nucleophilic reagent nature, temperature, reation medium. Ammonia, piperidine, cyclohexylamine, methanilic acid, sulphanilic acid and 4,4'-diaminostilbene were used as amine reagents, establishing the dependence between their basicity and the acylation reaction fields, as well as the influence of the high basicity nucleophilic reagents concurrent reaction.*

Substituţia halogenilor din derivaţi monosubstituiţi ai clorurii de cianuril a fost studiată şi descrisă, lucrările autorilor punând în evidenţă dependenţa parametrilor de reacţie de natura substituentului prezent pe ciclul *s*-triazinic, cât şi de natura reactanţilor de condensare ulteriori.

În articolul anterior, „Sinteze de *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline" (partea I) s-a pus în evidenţă faptul că în cazul sintezei *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor prin metoda acilării 3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei cu clorura de cianuril sau derivaţii mono- sau disubstituiţi ai acesteia etapa de condensare optimă a 3,5-difenil-$\Delta^2$- pirazolinei datorită bazicităţii şi nucleofilicităţii reduse a acesteia este etapa I-a [1].

1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina I obţinută prin condensarea clorurii de cianuril cu 3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina I conţine în moleculă doi atomi reactivi de clor, care se pot substitui în trepte diferite cu reactanţi nucleofili.

În acest studiu se analizează comportarea diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I ca agent acilant al unor amine conform reacţiei 1:




I II III (1)

**Partea experimentală**

*Sinteza 1-(4-amino-6-clor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei*

0,001M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolină obţinută conform [1]

Chim. IOAN PREJMEREANU, SC GELCAP SRL Bucureşti, dr.chim. ION SEBE şi prof. dr. ing. LUCIAN FLORU, Universitatea Politehnica Bucureşti

reacţionează cu 0,0022M amoniac soluţie la 40°C sub agitare în dioxan. Produsul brut se recristalizează din acetonă rezultând cristale albe cu pt=223 - 224°C şi randament 77%.

În mod similar s-au obţinut 1-(4-clor-6-piperidino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina şi 1-(4-ciclohexilamino-6-clor-1,3,5- triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina.

*Sinteza 1-(4-clor-6-fenilamino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei*

0,06M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina reacţionează cu 0,06M anilină la 40°C în dioxan la *p*H=6,5 realizat prin neutralizare cu soluţie de carbonat de sodiu. Produsul brut se recristalizează din dioxan rezultând cristale albe cu pt=249-250°C şi randament de 81,3%.

În mod similar s-au obţinut şi 1-[4-clor-6-(3'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina şi 1-[4-clor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina.

*Sinteza acidului 4,4'-bis-[4-clor-6-(3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolin-1-il)-1,3,5-triazin-2-il]-diaminostilben-2,2'-disulfonic*

0,06M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolină reacţionează cu 0,03M sare de sodiu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic la 40°C şi *p*H=6,5-7 timp de 5h. Produsul brut se purifică din DMF rezultând cristale alb-gălbui cu randament de 42,8%.

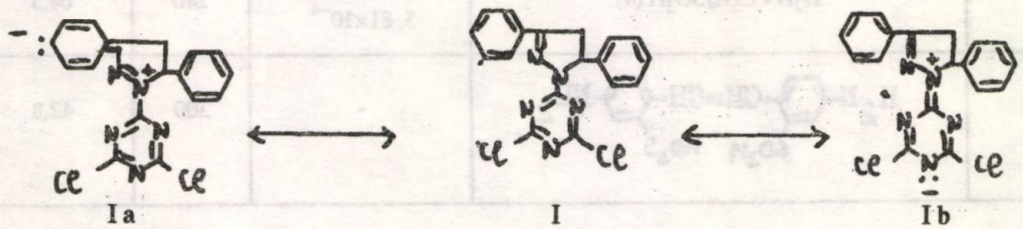
Spectrele IR au fost realizate pe un spectrometru Specord 75 Carl Zeiss Jena, iar analizele elementare cu un aparat Carlo Erba Elementar Analyser model 1106.

**Rezultate şi discuţii**

Reacţia de acilare 1 este influenţată atât de structura chimică a agentului de acilare respectivă a diclor *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I, cât şi de natura reactantului nucleofil de tip aminic II, temperatură, mediu de reacţie.

*Reactivitatea diclor-s-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei*

Diclor-*s*-triazinele obţinute prin condensarea clorurii de cianuril cu amine, alcoli sau fenoli prezintă în reacţiile ulterioare o reactivitate, care este puţin influenţată de prezenţa acizilor, dar depinde în mare măsură de natura primului substituent condensat în etapa I-a de condensare cu clorura de cianuril. Se cunoaşte faptul că substituirea primului atom de halogen din clorura de cianuril cu grupa donoare de electroni scade reactivitatea celorlalţi atomi de halogen legaţi de sistemul *s*-triazinic [2,3]. Radicalul 3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolin-1-il prezent în molecula *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I este practic un substituent de ordinul I, care măreşte densitatea electronică pe nucleul s-triazinic printr-un efect electromer +E, ceea ce determină scăderea reactivităţii celui de al doilea atom de halogen. Acest efect este accentuat şi de posibilitatea apariţiei structurilor mezomere Ia şi Ib.




Ia I Ib (2)

În funcţie de reactivitatea agentului nucleofil acilarea în treapta a doua de condensare cu diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina impune efectuarea sintezelor la temperaturi mai ridicate situate între 40-50°C.

*Natura reactantului nucleofil.*

Parametrii reacţiei de acilare 1 sunt influenţaţi, evident, de natura reactantului nucleofil, respectiv de structura chimică şi electronică a aminelor, care se acilează cu 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-3-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina I. Bazicitatea reactantului nucleofil poate influenţa viteza şi randamentul reacţiei de acilare prin reacţia concurentă 3 de protonare a reactantului nucleofil, în cazul în care acesta are o bazicitate ridicată. În această situaţie este împiedicată pe de o parte formarea ionului reactiv de *s*-triazoniu, reacţia de substituire a atomului de clor având loc cu molecula mai puţin reactivă a diclor-*s*-triazinei, iar pe de altă parte clorhidraţi IV nu au caracter nucleofil.

$$HNR_1R_2 \quad + \quad HCl \longrightarrow HNR_1R_2Cl^- \qquad (3)$$

II IV

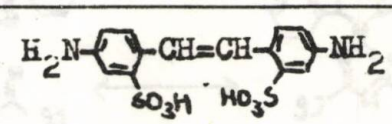
**Tabelul 1**

DEPENDENȚA ÎNTRE BAZICITATEA AMINELOR ȘI RANDAMENTUL REACȚIEI DE ACILARE CU CLORURA DE CIANURIL [4]

| Amina | Ciclohexilamina | Amoniac | Anilina |
|---|---|---|---|
| Constanta de bazicitate, $k_{25}$ | $4,4\times10^{-4}$ | $1,7\times10^{-5}$ | $3,8\times10^{-8}$ |
| Randament de acilare, % | 88,0 | 95,0 | 99,0 |

**Tabelul 2**

RANDAMENTELE DE ACILARE A AMINELOR CU DICLOR-*S*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINA I LA TEMPERATURA DE 40°C

| Nr.struct. III | $HNR_1R_2$ | Bazicitate, $k_{25}$ | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|
| V | $NH_3$ | $1,7\times10^{-5}$ | 60 | 77,0 |
| VI |  | $1,58\times10^{-3}$ | 120 | 53,8 |
| VII | $H_2NC_6H_{11}$ | $4,4\times10^{-4}$ | 160 | 59,6 |
| VIII | $H_2N-C_6H_5$ | $3,8\times10^{-8}$ | 160 | 81,3 |
| IX | $H_2N-C_6H_4SO_3H$ (3) | $1,8\times10^{-4}$ | 120 | 73,4 |
| X | $H_2N-C_6H_4SO_3H$ (4) | $5,81\times10^{-4}$ | 240 | 64,5 |
| XI |  | - | 300 | 42,8 |

Din aceste motive, așa cum rezultă din tabelul 1, nu există o dependență liniară între bazicitatea reactantului nucleofil și viteza de reacție cu clor-*s*-triazinele.

Se observă că există situația în care viteza și randamentul de reacție sunt mai scăzute la reactanți nucleofili cu bazicitate mai mare, decât la cei cu bazicitate mai redusă [4].

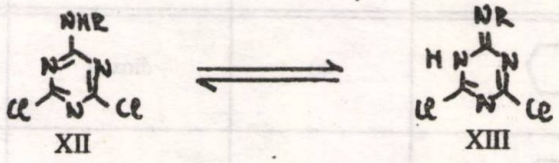
Reacțiile de acilare efectuate prin condensarea diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I cu diverse amine, prezentate în tabelul 2, confirmă datele teoretice privind dependența între bazicitatea aminelor și randamentul reacției de acilare.

Se observă influența evidentă a naturii substituenților legați de atomul de azot și respectiv a poziției diverselor grupe grefate pe ciclul aromatic, atât asupra timpului de reacție, cât și asupra randamentului. În cazul acidului sulfanilic prezența în poziția *para* a grupei sulfonice determină o acțiune nefavorabilă având loc o scădere a nucleofilicității grupei aminice, ceea ce determină evident scăderea vitezei de reacție,

comparativ cu acidul metanilic, unde efectul grupei sulfonice este favorabil. Extinderea conjugării, cât şi efectul defavorabil al grupei etilenice din poziţia *para*, duce la scăderea reactivităţii acidului 4,4-diamino-stilben-2,2'-disulfonic (acidul DAS) în comparaţie cu acidul metanilic. În cazul acidului DAS sunt recomandaţi ca agenţi acilanţi derivaţii diclor-s-triazinici [5-8], randamentul de 42,7% fiind atribuit în acest caz reactivităţii scăzute a agentului acilant de tipul diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I.

*Influenţa solventului*

În cazul 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei datorită inexistenţei unui atom de hidrogen legat de atomul de azot al grupei aminice nu se pot forma derivaţi tautomeri de tipul XIII, ceea ce conduce prin imposibilitatea formării unor legături de hidrogen cu moleculele de apă la defavorizarea reacţiei de hidroliză a legăturii C-$C_1$.



XII XIII (4)

Din acest motiv condensarea 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei cu aminele s-a putut realiza în prezenţa apei sau chiar în apă ca solvent de reacţie, fără ca produşii de hidroliză să afecteze major randamentul reacţiei. Agentul acilant I nefiind solubil în apă a fost necesar să fie dispersat, iar agentul nucleofil să fie solubil în mediu apos. Cu toate acestea şi reacţia de acilare a anilinei, conform datelor din tabelul 3, decurge aproape identic, atât în mediul apos, cât şi în solvenţi organici, datorită anilinei formată „în situ" prin neutralizarea cu carbonat de sodiu a clorhidratului de anilină.

**Tabelul 3**

INFLUENŢA APEI ÎN MEDIUL DE REACŢIE ASUPRA RANDAMENTULUI REACŢIEI DE ACILARE 1

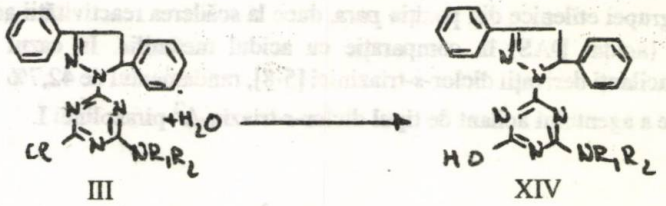
| Nr.struct. III | $HNR_1R_2$ | Mediu de reacţie | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|
| V | $NH_3$ | apă | 60 | 77,0 |
| V | $NH_3$ | dioxan | 60 | 75,6 |
| VIII | $H_2NC_6H_5$ | apă | 160 | 75,2 |
| VIII | $H_2NC_6H_5$ | dioxan | 160 | 81,3 |
| X | $H_2NC_6H_4SO_3H$ (4) | apă | 240 | 64,5 |
| X | $H_2NC_6H_4SO_3H$ (4) | dioxan | 240 | 58,7 |

*Influenţa temperaturii*

Datele experimentale din tabelul 4 sunt în concordanţă cu presupunerile teoretice în sensul că substituirea celui de al doilea atom de clor din molecula clorurii de cianuril are loc la temperaturi mai ridicate decât în cazul primului atom de clor, indiferent de natura agentului nucleofil.

În cazul efectuării reacţiei la temperatura de 30°C timpul de reacţie se lungeşte, ceea ce duce la scăderea randamentului în produsul de bază prin creşterea ponderii produselor secundare. În cazul acilării la temperatura de 50°C este afectat ultimul atom de clor în masa de reacţie, determinându-se cromatografic prezenţa hidroxiderivaţilor de tip XIV.

Se observă că în cazul în care agentul nucleofil este piperidina, imposibilitatea formării unei forme tautomere de tip XIII duce de asemenea la creşterea stabilităţii structurii VI faţă de apă, randamentele la 40°C şi respectiv 50°C fiind similare.



(5)

III XIV

**Tabelul 4**

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA RANDAMENTULUI REACȚIEI DE ACILARE 1

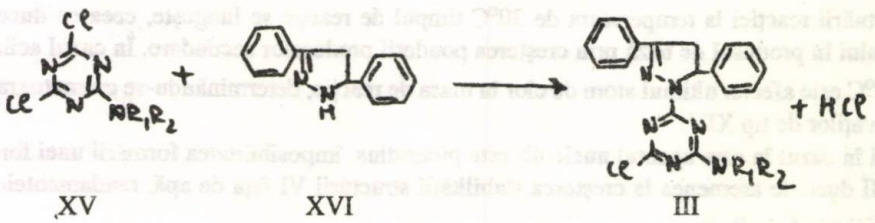
| Nr.struct. III | $HNR_1R_2$ | Temperatura, $^0C$ | Mediu de reacție | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|
| VI | | 40 | dioxan | 120 | 53,8 |
| VI | | 50 | dioxan | 60 | 52,4 |
| VIII | $H_2N - C_6H_5$ | 30 | dioxan | 280 | 56,7 |
| VIII | $H_2N - C_6H_5$ | 40 | dioxan | 160 | 81,3 |
| VIII | $H_2N - C_6H_5$ | 50 | dioxan | 45 | 73,8 |
| X | $H_2NC_6H_4SO_3H$ (4) | 30 | apă | 360 | 52,6 |
| X | $H_2NC_6H_4SO_3H$ (4) | 40 | apă | 240 | 64,5 |
| X | $H_2NC_6H_4SO_3H$ (4) | 50 | apă | 120 | 54,3 |

*Analiza produselor acilate*

Produsele acilate III, obținute conform reacției 1, au fost separate, purificate și analizate. Principalele caracteristici fizice, cât și rezultatele analizei elementare a unora dintre produsele acilate III sunt prezentate în tabelul 5.

În vederea confirmării structurii unor monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline III a fost realizată sinteza acestora prin două variante diferite, respectiv pornind de la 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina I conform reacției 1 și de la 2-amino-4,6-diclor-1,3,5-triazine XV conform reacției 6 pentru $R_1$=H iar $R_2$=H,$C_6H_5$ și $C_6H_4SO_3H$(4). În cazul reacției 6 grefarea ciclului $\Delta^2$-pirazolinic pe molecula s-triazinei are loc în etapa a doua de condensare [1].

Identitatea produselor acilate obținute prin reacțiile 1 și 6 confirmă practic structurile V,VIII și X presupuse în mod teoretic.

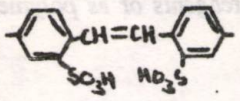


(6)

XV XVI III

**Tabelul 5**

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI ANALIZA ELEMENTARĂ A MONOCLOR-*S*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINELOR

| Monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina | | | Solvent recrist. | p.t. $^0C$ | Analiza elementară, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Calculat | | | Găsit | | |
| Nr str. | $R_1$ | $R_2$ | | | C | H | N | C | H | N |
| V | H | H | Acetonă | 223-4 | 61,53 | 4,28 | 23,97 | 61,55 | 4,13 | 23,7 |
| VI | $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ | | EtOH:$H_2O$ (1:1) | 184-6 | 65,95 | 5,50 | 20,07 | 65,83 | 5,43 | 19,91 |
| VII | H | $C_6H_{11}$ | n-Butanol | 153-5 | 66,59 | 5,78 | 19,42 | ..... | ..... | ..... |
| VII | H | $C_6H_5$ | Dioxan | 244-5 | 67,53 | 4,45 | 19,70 | 67,41 | 4,37 | 19,81 |
| IX | H | $C_6H_4SO_3H$ (3) | Acetat de n-butil | 247-8 | 56,86 | 3,75 | 16,58 | ..... | ..... | ..... |
| X | H | $C_6H_4SO_3H$ (4) | Dioxan | 234-5 | 56,76 | 3,75 | 16,58 | 56,72 | 3,67 | 16,37 |
| XI | H |  | DMF | - | 57,86 | 3,66 | 16,20 | ..... | ..... | ..... |

## Concluzii

S-a stabilit că diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina este un agent acilant slab, reactivitatea scăzută a celui de al doilea atom de clor fiind diminuată de mărimea densității electronice pe nucleul *s*-triazinic indusă atât de prezența substituentului $\Delta^2$-pirazolinic, cât și de apariția structurilor mezomere cu sarcină delocalizată.

S-a pus în evidență că randamentele și viteza reacției de acilare a aminelor cu diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina nu depind liniar de bazicitatea reactantului nucleofil, datorită reacției concurente de protonare a reactanților nucleofili cu bazicitate ridicată.

S-a constatat că substituenții grefați pe ciclul aromatic al acestui reactant nucleofil de tipul anilinei modifică reactivitatea acestora în funcție de natura și de poziția substituenților pentru grupa sulfonică în poziția para, diminuarea reactivității fiind mai accentuată decât pentru poziția meta.

S-a constatat că prezența apei nu perturbă reacția de acilare, reacția secundară de hidroliză neafectând practic randamentul și puritatea produsului acilat, aceasta datorită structurii chimice a diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$- pirazolinei, care nu permite formarea derivaților tautomeri capabili să fixeze apa prin legături de hidrogen la nucleul s-triazinic.

Datorită reactivității scăzute a diclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei substituirea celui de al doilea atom de clor impune temperaturi situate între 40-50°C.

## Bibliografie


1. PREJMEREANU,I.,SEBE,I., și FLORU,L., Rev. Chim. (București), **45**, nr.4, 1994, p.291
2. GOLD,H.„The Chemistry of Synthetic Dyes", editat de K.Venkataraman, vol. V, Ed. Academic Press, New-York - London, 1971
3. GOLD,H., „The Chemistry of Fluorescent Whitening Agents" editat de R.Anliker și G.Müller, Ed. Gearg Thieme Publishers, Stuttgart, 1975
4. THURSTON,J.T., DUDLEY,J.R., KAISER, D.W., HECHENBLEIKER,I., SCHAEFER, F.C. și HOLM-HANSEN, D.J., Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p.2981
5. ***VEB Ferbenfabriken Welfen, Brevet Germania nr. 1107667, 1959
6. KOOPNANN,H. și ADAMS J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **77**, 1958, p.235
7. ***BAYER, Brevet Anglia, nr. 1120338, 1966
8. ***BAYER, Brevet S.U.A., nr. 3532692, 1967


Intarat în redacție: 16 II 1994

RADU VÂLCEANU
CORNELIU-MIRCEA DAVIDESCU
ADRIANA POPA

# Sinteza sării de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri stiren-divinilbenzen de tip „gel"

C.Z.: 547. 638:678. 7

*The paper presents the optimization of the reaction conditions in the triphenylphosphonium salt grafted on gel-type styrene-divinylbenzene copolymers synthesis.*

*The products are very useful as polymer-supported reagents or as polymer grafted phase-transfer catalysts.*

Interesul pentru prepararea polimerilor funcţionalizaţi a crescut mult în ultimii ani, dovadă fiind bogata literatură referitoare la acest subiect.

Se menţionează o bibliografie selectivă de lucrări cu caracter monografic [1-12].

Copolimerii stirenici liniari sau reticulaţi pot servi ca suporturi, reactanţi sau catalizatori pentru diferite reacţii. Aceste răşini sunt cel mai adesea funcţionalizate cu grupe clormetil, care pot fi ulterior transformate în numeroase alte grupe funcţionale, prin reacţii polimer-analoage. Sinteza sării de trifenilfosfoniu grefată pe suport macromolecular este descrisă în mai multe lucrări [13-16] folosind copolimeri stiren-divinilbenzen clorometilaţi, cu grade de reticulare de 1 sau 2% şi lucrând în solvenţi ca dioxan, clorbenzen, N,N-dimetilformamidă.

Prin această lucrare se aduc contribuţii noi la sinteza sării de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri, care constau în:

a) extinderea metodei şi la copolimeri stiren-divinilbenzen de tip „gel" cu grade de reticulare mai ridicate (7% divinilbenzen);

b)optimizarea condiţiilor de reacţie pentru cazul copolimerilor sursă utilizaţi;

c) utilizarea ca mediu de reacţie, pe lângă solvenţii recomandaţi în literatura de specialitate [4-16] şi a hexametilfosforamidei.

## Partea experimentală

### *Reactivi*

Trifenilfosfină (Aldrich, p.a.), copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat (Combinatul Chimic Victoria, grad de reticulare 7% divinilbenzen, suprafaţă specifică 30 $m^2/g$, volumul porilor 0,45 $cm^3/g$, conţinutul iniţial de clor 17,86%), N,N-dimetilformamidă anhidră (Aldrich, p.a.), 1,4-dioxan anhidru (Aldrich, p.a.), alcool etilic absolut (p.a.), clorură de metilen (p.a.) şi eter etilic (p.a.).

Prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU şi dr. ing. CORNELIU-MIRCEA DAVIDESCU, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială
Ing. ADRIANA POPA, Institutul de Chimie Timişoara al Academiei Române

*Sinteza clorurii de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-7% divinilbenzen*

Într-un balon de 250 ml, cu 4 gâturi s-au introdus 50 ml solvent şi 5 g copolimer (23,6 mmoli Cl) sub atmosferă de azot şi s-au menţinut sub agitare timp de 2 h, la temperatura camerei pentru solvatare/ gonflare. Trifenilfosfina 8,8 g (33,55 mmoli) dizolvată în 100 ml solvent s-a adăugat în picături într-un interval de 30 min. Amestecul de reacţie s-a menţinut sub agitare timp de 72 h. Temperatura de lucru a fost de 110°C pentru N,N-dimetilformamidă, temperatura de reflux pentru 1,4-dioxan şi 110°C pentru hexametilfosforamidă. După răcire, perlele de copolimer separate prin filtrare au fost spălate cu alcool etilic (3x20 ml), clorură de metilen (3x20 ml) şi eter etilic (3x20 ml). Copolimerul funcţionalizat a fost uscat într-o etuvă de vid la 50°C timp de 24 h şi presiunea remanentă de 2 kPa.

*Determinarea conţinutului de fosfor a produsului prin metoda Schöniger [17]*

Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produsul final, (aproximativ 6 mg), absorbţia $P_2O_5$ format în apă şi titrarea volumetrică în prezenţă de eriocrom negru T cu soluţia de ceriu (III) 0,005 M.

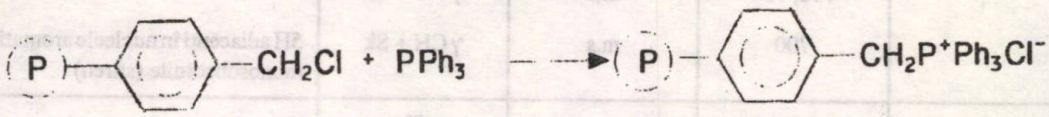
*Determinarea conţinutului de clor a produsului [18]*

Determinarea conţinutului de clor existent în copolimerul funcţionalizat s-a realizat printr-un procedeu derivat din metoda Schöniger [18]. Procedeul constă în arderea unei probe, (aproximativ 10 mg), din copolimerul funcţionalizat, în atmosferă de oxigen, absorbţia gazelor de ardere în soluţia de apă oxigenată 0,15% şi titrarea potenţiometrică a ionului clorură cu soluţie de $AgNO_3$ 0,05M.

**Rezultate şi discuţii**

*Reacţia de funcţionalizare*

Clorura de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen (A) a fost preparată printr-o reacţie de cuaternizare directă:




(A)

*P* = copolimer stiren- 7% divinilbenzen;
*Ph* = fenil

Solvenţi utilizaţi ca mediu de reacţie:
a) N,N-dimetilformamidă (DMF);
b) 1,4-dioxan (DO);
c) hexametilfosforamidă (HMPA)

**Caracterizarea produşilor prin spectroscopie de absorbţie în infraroşu**

Benzile grupării funcţionale clormetil sunt net evidenţiate în spectrul IR şi neafectate de benzile de schelet aromatic, fapt de mare importanţă în vederea controlului gradului de funcţionalizare ulterioară a copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilaţi. De interes în acest sens sunt benzile de deformare în afara planului $\gamma\,CH_2Cl$ (i), de la 1260 $cm^{-1}$ şi de deformare în plan, $\delta\,CH_2Cl$ (m), de la 1430 $cm^{-1}$.

Principalele benzi prezentate în spectrele IR ale copolimerilor sursă sunt prezentate în tabelul 1

Benzile prezentate în spectrele IR ale sării de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 1**

PRINCIPALELE BENZI DIN SPECTRUL IR AL COPOLIMERILOR STIREN-DIVINILBENZEN CLOROMETILAȚI, DE TIP „GEL"

| Gruparea | Banda, $cm^{-1}$ | Intensitate | Atribuire | Observații |
|---|---|---|---|---|
| - $CH_2Cl$ | 1430 | m | $\delta CH_2Cl$ | De mare utilitate în controlul gradului de funcționalizare |
| | 1260 | i | $\gamma CH_2Cl$ | |
| | 675 | i,m | $\nu$ C - Cl | Fără valoare analitică |
| - $CH_2$ - | 2920 | i | $\nu CH_2$ | |
| | 2850 | m | $\nu CH_2$ | |
| | 1460 | m | $\delta CH_2$ | Parțial suprapusă cu $\gamma$ Sk aromatic |
| | 720 | s | $\gamma CH_2$ | Mascată de $\gamma$ Sk aromatic |
| - CH< | 1360 | s | $\gamma$ CH | $\nu$ CH suprapus în bandă largă cu $\nu CH_2$ |
| CH aromatic | 3000-3100 | m,s | $\nu$ CH | 3 benzi la 3030, 3060 și 3080 $cm^{-1}$ |
| | 1000-1300 | m,s | $\delta$ CH | Benzi de suprapunere $\delta$ CH pentru nucleele aromatice monosubstituite (stiren), cu $\delta$ CH pentru nuclee paradisubstituite (DVB și unități stirenice clorometilate) |
| | 1215 | | | |
| | 1180 | | | |
| | 1160 | | | |
| | 1110 | | | |
| | 1060 | | | |
| | 1025 | | | |
| | 750, 760 | m,s | $\gamma$ CH + Sk | |
| | 700 | m,s | $\gamma$ CH + Sk | 5H adiacenți în nucleele aromatice monosubstituite (stiren) |
| Sk aromatic | 1610 | m | Sk | |
| | 1510, 1490 | m,i | Sk | |
| | 820 | i | Sk = $\gamma$ ciclu | Nuclee aromatice substituite în para- |
| | 550-560 | m | Sk = $\gamma$ ciclu | |
| - OH | 3400-3600 | s,l | $\nu$ OH | OH asociat, Bandă largă. Urme de apă în pastila de KBr |

În spectrul IR al sării de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen se constată:

1. Diminuarea puternică a intensității benzii $\gamma CH_2Cl$, de la 1260 $cm^{-1}$ și creșterea în intensitate a benzii de absorbție de la 1430 $cm^{-1}$ asociate vibrației legăturii P-C(fenil), care dovedesc faptul că reacția polimer-analoagă are loc la nivelul grupării - $CH_2Cl$. Scăderea intensității benzii $\gamma CH_2Cl$, de la 1260 $cm^{-1}$ indică randamentele de funcționalizare foarte ridicate.

2. Formarea sării cuaternare de fosfoniu este dovedită de apariția benzilor caracteristice [19] din domeniile: 1440-1430; 1003-995; 1120-1100 și 730-710 $cm^{-1}$.

a) Vibrațiile din domeniul 1440-1430 $cm^{-1}$ au fost asociate cu legătura P-C(fenil). Dau benzi de la mediu la intens și sunt atribuite vibrațiilor de deformare a ciclului plan al grupei fenil legată de atomul de fosfor.

b) Benzile din regiunea 1003-950 $cm^{-1}$, cu toate că nu au putut fi corelate cu o anumită vibrație, sunt

caracteristice sărurile de fenilfosfoniu. Ele sunt însă de folosinţă limitată deoarece au intensitate foarte variabilă şi sunt situate într-o regiune în care absorb şi alte legături ale atomului de fosfor.

c) Benzile din regiunea 1120-1100 $cm^{-1}$ au fost observate în toate sărurile de fosfoniu, care conţin cel puţin o grupă fenil ataşată la atomul de fosfor. Ele sunt de intensitate puternică sau foarte puternică, fiind atribuite unei vibraţii a legăturii planare C(fenil)-H.

d) Benzile din regiunea 730-710 $cm^{-1}$, a căror origine în sărurile de fenilfosfoniu nu a putut fi bine stabilită, sunt presupuse a fi datorate absorbţiei dependente de grupa fenil substituită.

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE BENZI DIN SPECTRUL IR AL SĂRII DE TRIFENILFOSFONIU GREFATĂ PE COPOLIMERI STIREN-DIVINILBENZEN DE TIP „GEL"

| Gruparea | Banda, $cm^{-1}$ | Intensitate | Atribuire | Observaţii |
|---|---|---|---|---|
| P-ϕ | 1430 | i | P - C(fenil) | |
| - $CH_2Cl$ | 690 | m | ν C - Cl | |
| - $CH_2$ - | 2890 | s | ν $CH_2$ | |
| | 2850 | s | ν $CH_2$ | |
| | 1480 | m | δ $CH_2$ | |
| | 720 | s | γ $CH_2$ | |
| CH aromatic | 3000-3100 | s | ν CH | |
| | 1300 | s | δ CH | |
| | 1185 | s | δ CH | |
| | 1160 | s | δ CH | |
| | 1100 | i | ν C(fenil) - H | |
| | 1025 | s | | |
| | 1000 | m | | |
| | 745, 720 | s,s | γ CH + Sk | |
| Sk aromatic | 1600 | m | Sk | |
| | 1500, 1480 | m,m | Sk | |
| | 820 | m | Sk = γ ciclu | |
| - OH | 3300-3500 | s,l | ν OH | |

**Determinarea gradului şi randamentului de funcţionalizare (GF şi ηF)**

Dacă se admite structura statistică a unităţii repetitive a copolimerului modificat chimic prin funcţionalizare prezentată în figura 1 şi că reacţia are loc exclusiv la nivelul grupării funcţionale clormetil a copolimerului iniţial [20]:

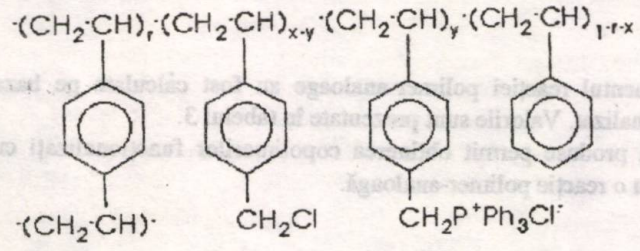



Fig. 1 Structura statistică a unităţii structurale repetitive a copolimerului funcţionalizat

şi utilizând notaţiile:

$x$ este fracţiunea de unităţi stirenice funcţionalizată cu gruparea iniţială $F_i$;

$y$ - fracţiunea de unităţi stirenice funcţionalizată cu gruparea funcţională finală $F_f$;

$\%X_f$ - procentul de element $X$ în polimerul modificat chimic prin funcţionalizare (aflat în gruparea $F_i$ reziduală sau în grupările $F_i$ şi $F_f$);

$\%X_i$ - procentul de element $X$ în polimerul sursă (elementul $X$ aflat în gruparea funcţională $F_i$);

$M_{DVB}$ - masa moleculară a unităţii repetitive de tip divinilbenzen;

$M_{SFi}$ - masa moleculară a unităţii repetitive de tip stiren funcţionalizat cu grupări $F_i$;

$M_{SFf}$ - masa moleculară a unităţii repetitive de tip stiren funcţionalizat cu grupări $F_f$;

$M_S$ - masa moleculară a unităţii repetitive de tip stiren;

$M_{mi}$ - masa moleculară medie a unităţii structurale a polimerului sursă iniţială;

$M_{mf}$ - masa moleculară medie a unităţii structurale a copolimerului funcţionalizat;

$r$ - fracţiunea de unităţi de divinilbenzen;

$\%Y$ - procentul de element $Y$ în polimerul modificat chimic prin funcţionalizare (aflat în gruparea $F_f$);

$A_X, A_Y$ - masele atomice ale elementelor X, Y;

$G_F$ - gradul de funcţionalizare al copolimerului;

$\eta_F$ - randamentul de funcţionalizare.

Fracţiunea de unităţi stirenice funcţionalizate cu grupări de tip $F_i$ este dată de relaţia:

$$x = \frac{\%X \cdot (1-r) \cdot M_s + r \cdot M_{DVB}}{100 \cdot A_X - \%X(M_{SF} - M_S)} \qquad (2)$$

iar fracţiunea de unităţi stirenice funcţionalizate cu grupări de tip $F_f$ în copolimerul modificat prin reacţia polimer-analoagă se poate calcula cu relaţiile:

$$y = \frac{\%Y_f \cdot M_{mi}}{100 \cdot n_y \cdot A_y - \%Y_f(M_{SFf} - M_{SFi})} \qquad (3.1)$$

$$y = \frac{(\%X_f - \%X_i)}{\%X_f} \frac{M_{mi}}{M_{SFf} - M_{SFi}} = \frac{M_{mf} - M_{mi}}{M_{SFf} - M_{SFi}} \qquad (3.2)$$

unde:

$$M_{mi} = r \cdot M_{DVB} + x \cdot M_{SFi} + (1\text{-}r\text{-}x) \cdot M_S \qquad (4)$$

$$M_{mf} = r \cdot M_{DVB} + (x\text{-}y) \cdot M_{SFi} + y \cdot M_{SFf} + (1\text{-}r\text{-}x) \cdot M_S \qquad (5)$$

S-au putut astfel calcula gradele de funcţionalizare şi randamentele reacţiei polimer-analoagă, cu ajutorul relaţiilor:

$$G_F = \frac{y}{M_{mf}} \quad \text{moli de grupări } F_f\text{/gram de copolimer} \qquad (6)$$

$$\eta_F = \frac{y}{x} 100 \quad \% \text{ molare} \qquad (7)$$

## Interpretarea datelor experimentale

Gradul de funcţionalizare şi randamentul reacţiei polimer-analoage au fost calculate pe baza conţinutului de fosfor în copolimerul funcţionalizat. Valorile sunt prezentate în tabelul 3.

Se constată că variantele de sinteză produse permit obţinerea copolimerilor funcţionalizaţi cu randamente bune sau chiar foarte bune pentru o reacţie polimer-analoagă.

**Tabelul 3**

DATE CARACTERISTICE ALE SĂRII DE TRIFENILFOSFONIU GREFATĂ PE COPOLIMER, OBȚINUTE PE BAZA CONȚINUTULUI DE FOSFOR

| Nr. ctr. | Produs | Solvent | % P | % Cl inițial | x | y[a] | G.F.[b] | ηF[c] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | A1 | DMF | 6,12 | 17,86 | 0,647 | 0,562 | 1,98 | 86,86 |
| 2 | A2 | DO | 5,16 | 17,86 | 0,647 | 0,406 | 1,67 | 62,75 |
| 3 | A3 | HMPA | 5,61 | 17,86 | 0,647 | 0,473 | 1,80 | 73,10 |

a) calculat cu relația (3.1); b) gradul de funcționalizare în mmoli P/gram de copolimer;
c) randament de funcționalizare în % molare.

**Tabelul 4**

DATE CARACTERISTICE ALE SĂRII DE TRIFENILFOSFONIU GREFATĂ PE COPOLIMER, OBȚINUTE PE BAZA CONȚINUTULUI INIȚIAL ȘI REZIDUAL DE CLOR

| Nr. ctr. | Produs | Solvent | % Cl inițial | % Cl final | x | y[a] | G.F.[b] | ηF[c] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | A1 | DMF | 17,86 | 8,77 | 0,647 | 0,543 | 1,94 | 83,92 |
| 2 | A2 | DO | 17,86 | 9,85 | 0,647 | 0,426 | 1,71 | 65,84 |
| 3 | A3 | HMPA | 17,86 | 9,20 | 0,647 | 0,492 | 1,85 | 76,04 |

a) calculat cu relația (3.2); b) gradul de funcționalizare în mmoli P/gram de copolimer;
c)randament de funcționalizare în % molare.

Randamentele de funcționalizare se justifică prin faptul că, chiar dacă se admite o gonflare extensivă a copolimerului sursă, o parte a grupărilor clormetil de funcționalizat sunt localizate în microporii din structura perlelor de copolimer și ca atare ar putea fi inaccesibile pentru agentul de funcționalizare relativ voluminos. În aceste condiții, randamentele de funcționalizare se plafonează foarte probabil în jurul unei limite superioare de circa 85-90%.

Se constată că solvenții aprotici dipolari ca dimetilformamida, hexametilfosforamida ($\varepsilon > 15$, $\mu > 2,5$) datorită puterii lor de gonflare mai ridicate, reduc restricțiile prin efecte sterice primare, ale agentului de funcționalizare la centrul de reacție, permițând obținerea de randamente de funcționalizare mai ridicate. Se observă de asemenea că poate fi recomandată folosirea hexametilfosforamidei în calitate de solvent în reacțiile de funcționalizare.

Se poate observa că atât în dimetilformamidă, cât și în hexametilfosforamidă randamentele de funcționalizare sunt sensibil mai ridicate (cu 10-20%) decât în dioxan, solvent nepolar ($\varepsilon > 15$, $\mu > 0$-2), recomandat în multe procedee standard prezentate în literatură [1,2,11,14,21].

Pentru confirmarea rezultatelor experimentale, gradele de funcționalizare au fost determinate și pe baza conținutului de clor în copolimerul sursă și respectiv copolimerul funcționalizat. Rezultatele obținute sunt prezente în tabelul 4. Se constată că în limita erorilor experimentale inerente, rezultatele sunt concordante.Gradele de funcționalizare sunt ridicate, depășind 1,7 mmoli de forsfor/gram de copolimer, asigurând astfel o concentrație ridicată de centre active de tip fosfoniu, pe unitatea de masă a copolimerului. Circa 50% din unitățile stirenice ale copolimerului sunt funcționalizate.

Produsele astfel obținute întrunesc caracteristicile necesare în vederea utilizării în calitate de catalizatori de transfer interfazic grefați pe suport polimer sau de reactivi polimeri.

## Concluzii

Metoda de funcționalizare propusă permite obținerea sărurilor de fosfoniu grefate pe suport polimer prin procedee simple și eficiente.

Se constată că utilizarea în calitate de solvent a hexametilfosforamidei în sinteza sărurilor de trifenilfosfoniu grefate pe matrice polimere poate fi recomandată, randamentele și gradele de funcționalizare fiind ridicate.

Produsele obținute în acest mod pot servi ca reactanți sau catalizatori pentru diferite reacții.

## Bibliografie


1. MATHUR, N.K., NARANG, C.K., și WILLIAMS, R.E., Polimers as Aids in Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1980
2. HODGE, P. și SHERRINGTON, D.C., Polymer-supported Reactions in Organic Chemistry, John Wiley, Chichester, 1980
3. AKELAH, A. și SHERRINGTON, D.C., Chem.Rev., **81**, 1981, p.557
4. SMITH, G.V. (Editor), Catalysis in Organic Syntheses. 1977, Academic Press, New York, 1977
5. RYNALDER, P.N. și GREENFELD, H. (Editors), Catalysis in Organic Syntheses. 1976, Academic Press, New York, 1976
6. CARRAHER, CH.E.JR., Sheats, J.E. și Pittman, Ch.U.Jr (Editors), Oraganometallic Polymers, Academic Press, New York, 1978
7. KOHLER, N. și DAWANS, F., Rev.Inst.Fr.Petr., **27**, 1972, p.105
8. CHAUVIN, J., COMMEREUC, D. și DAWANS, F., Progr.Polym.Sci., **5**, 1977, p.95
9. GUYOT, A. și BARTHOLIN, M., Progr. Polym.Sci., **8**, 1982, p.277
10. LIETO, J., These, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences et Techniques St-Jerôme, Marseille, 1980
11. TOMOI, M., Papers on Polymer-Supported Reagents, Catalysts and Adsorbents. 1976-1985, Jakohama National University, Jakohama, 1986
12. MOLINARI, H., MONTANARI, F., QUICI, S. și TUNDO, P., J.Am.Chem.Soc., **101**, 1979, p.3920
13. HODGE, P., Annual Reports, Section B, Organic Chemistry, **83**, 1986, p.283
14. FRÉCHET, J.M.J. și SCHUERCH, C., J.Am.Chem.Sci, **93**, 1971, p.492
15. HODGE, P. și WATERHOUSE, J., Polymer, **22**, 1981, p.1153
16. JANOUT, V. și CEFELIN, P., Coll.Czech. Chem.Comm., **47**, 1982, p.1818
17. SCHÖNIGER, W., Analysenvorschriften und Literatur nach weise für das Arbeiten mit der Kolben-Verbrennungs-Apparatur Mikrok, W.C. Heraeus GmbH Hanau, Werkgruppe Elektrowärme, 645 Hanau
18. SCHÖNIGER, W., Mikrochim. Acta, 1959, p.670
19. PURDELA, D. și VÂLCEANU, R., Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui, Ed. Academiei R.S.R., București, 1965, p.33, 199
20. DAVIDESCU, C.M., Teza de doctorat: Aplicații ale polimerilor în cataliză. Heterogenizarea catalizatorilor omogeni prin grefare pe matrice polimere, Universitatea Tehnică Timișoara, 1992
21. FRÉCHET, J.M.J., de SMET M.D. și FARRALL, M.J., J.Org.Chem., **44**, 1979, p.1774


Intrat în redacție: 3 XI 1993

EMILIA BĂRBULESCU
OLGA CUZA
DANIELA TĂNASE

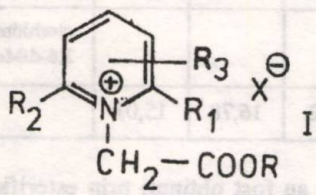
# Reacţia unor esteri ai acidului 2-cloropropionic cu piridine

C.Z.: 547. 822. 5

*A new series of /1-(-1-carboalcoxi)-ethyl/pyridinium chloride was obtained by the reaction of the pyridine, 3-methyl-,4-methyl-,2-methyl-5-ethyl- and 2,6-dimethylpyridine with methyl-, ethyl-and butyl esters of 2-chloropropionic acid.*

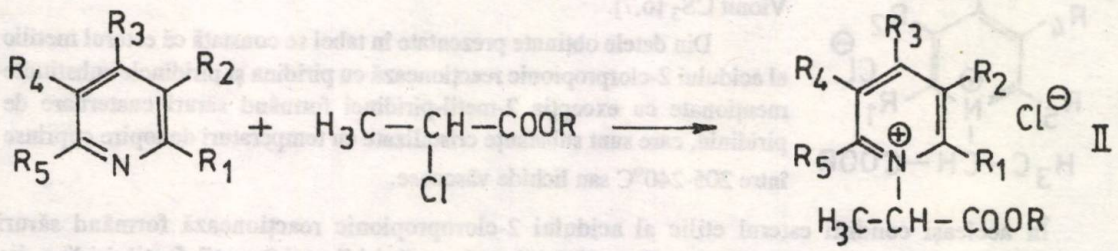
*The structure of these compounds has been determined by the quantitative analyses of chlorine and RMN spectra.*

În literatura de specialitate sunt menţionate sărurile de piridiniu cu structură chimică corespunzătoare formulei I, în care $R$ este o grupare alchil iar $R_1,R_2,R_3$ identici sau diferiţi reprezintă un atom de hidrogen, halogen, nitril, carboxil, amido, esteri etc. sau grupări alchil iar ca anioni, clor, sau iod [1-5].



I

În această lucrare se extinde seria acestor săruri de piridiniu, prin obţinerea esterilor metilic, etilic şi butilic ai clorurilor de 1-carboxietilpiridiniu, de formulă II, în care $R_1,R_2,R_3,R_4,R_5$ pot fi hidrogen, metil sau etil iar $R$ metil, etil sau butil.



II

Clorurile de 1-(1-carboalcoxi)-etilpiridiniu (II) s-au obţinut prin tratarea esterilor metilic, etilic sau butilic ai acidului 2-cloropropionic cu piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina şi 2-metil-5-etilpiridina.

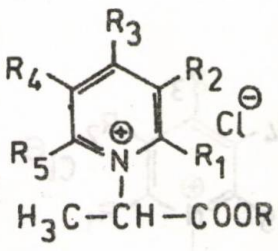
Sintezele s-au efectuat la un raport molar de 1:1 prin păstrarea amestecului de reacţie câteva zile la temperatura camerei. S-a evitat încălzirea amestecului de reacţie pentru a nu avea loc reacţia de eliminare de hidracid din esterii clorurați în prezenţa piridinelor.

Sărurile de piridiu II obţinute sunt solide, cristalizate sau uleiuri vâscoase (tabelul 1).

Dr.chim. EMILIA BĂRBULESCU, Institutul de Cercetare şi Inginerie Tehnologică pentru Construcţii de Maşini; Dr.chim. OLGA CUZA şi chim. DANIELA TĂNASE, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

**Tabelul 1**

| Nr. ctr. | R | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $R_4$ | $R_5$ | Temperat. de topire, $^0C$ | Randament, % | Clor % | | Aspectul produsului |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | Calc. | Găsit | |
| 1. | $CH_3$ | H | $CH_3$ | H | H | H | 232-235 | 81,2 | 16,47 | 15,38 | cristale |
| 2. | $CH_3$ | $CH_3$ | H | H | $C_2H_5$ | H | | 68,7 | 16,79 | 15,98 | lichid vâscos |
| 3. | $CH_3$ | H | H | $CH_3$ | H | H | 237-240 | 73,2 | 16,47 | 16,1 | cristale |
| 4. | $CH_3$ | $CH_3$ | H | H | H | $CH_3$ | 217-220 | 75,1 | 15,46 | 14,23 | cristale |
| 5. | $CH_3$ | H | H | H | H | H | 205-207 | 80,5 | 17,6 | 16,56 | cristale |
| 6. | $C_2H_5$ | H | $CH_3$ | H | H | H | 239-241 | 73,4 | 15,33 | 13,98 | cristale |
| 7. | $C_2H_5$ | $CH_3$ | H | H | $C_2H_5$ | H | | 65,1 | 15,76 | 13,89 | lichid vâscos |
| 8. | $C_2H_5$ | H | H | $CH_3$ | H | H | 235-237 | 77 | 15,33 | 14,01 | |
| 9. | $C_2H_5$ | $CH_3$ | H | H | H | $CH_3$ | 230 (descomp.) | 80 | 24,23 | 29,54 | clorhidratul 2,6-diMePy |
| 10. | $C_2H_5$ | H | H | H | H | H | 209-211 | 80,05 | 16,47 | 15,32 | cristale |
| 11. | $C_4H_9$ | H | $CH_3$ | H | H | H | | 66,1 | 13,70 | 12,1 | lichid vâscos |
| 12. | $C_4H_9$ | H | H | $CH_3$ | H | H | | 72,1 | 13,78 | 12,37 | lichid vâscos |
| 13. | $C_4H_9$ | $CH_3$ | H | H | H | $CH_3$ | 230 (descomp.) | | | | clorhidratul 2,6-diMePy |
| 14. | $C_4H_9$ | H | H | H | H | H | | 61,2 | 16,78 | 15,01 | |




Esterii acidului 2-cloropropionic au fost obţinuţi prin esterificare directă în prezenţă de catalizatori : acid sulfuric sau schimbător de ioni Vionit $CS_3$ [6,7].

Din datele obţinute prezentate în tabel se constată că esterul metilic al acidului 2-clorpropionic reacţionează cu piridina şi piridinele substituite menţionate cu excepţia 2-metil-piridinei formând săruri cuaternare de piridiniu, care sunt substanţe cristalizate cu temperaturi de topire cuprinse între 205-240°C sau lichide vâscoase.

În aceleaşi condiţii esterul etilic al acidului 2-cloropropionic reacţionează formând săruri cuaternare de piridiniu numai cu piridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina şi 2-metil-5-etilpiridina, iar cu 2,6-dimetilpiridina formează clorhidratul acesteia cu 2-metilpiridina nu a reacţionat.

Din seria piridinelor studiate, esterul butilic al acidului 2-cloropropionic formează produşi de cuaternizare de tip II numai cu piridina, 3-metilpiridina şi 4-metilpiridina sub forma unor lichide vâscoase.

Aceste constatări, făcute în urma studiului reacţiilor piridinelor cu esteri ai acidului 2-clorpropionic, se pot explica prin faptul că reacţiile de cuaternizare de acest tip decurg printr-un mecanism de substituţie nucleofilă [8], sunt influenţate atât de bazicitatea piridinelor, cât şi de structura spaţială a acestora şi a esterilor utilizaţi.

Din punct de vedere al bazicităţii deşi piridina este o bază slabă iar introducerea unor substituenţi alchil, respingători de electroni măreşte bazicitatea, ea reacţionează mai uşor în reacţiile de cuaternizare decât toate tipurile de 2-alchil piridine, deoarece introducerea de substituenţi alchil în poziţia 2 a piridinelor

produce o întârziere sterică a acestei reacţii; 3-metilpiridina şi 4-metilpiridina neavând impedimente sterice, reacţionează mai uşor decât piridina, datorită creşterii bazicităţii.

Din punct de vedere al structurii spaţiale a esterilor 2-cloroproprionici, volumul mic al esterului metilic va induce efecte de împiedicare sterică mici. Volumul mare al esterului butilic va împiedica uneori reacţia, deşi se cunosc săruri cuaternare de piridiniu cu esterul decil al acidului cloracetic [1].

Clorurile de/1-(1-carboalcoxi)-etil/-piridiniu (II) obţinute au fost caracterizate prin temperaturi de topire, conţinut procentual de clor şi spectre RMN.

Conţinutul procentual de clor din produşii obţinuţi a fost determinat prin titrare potenţiometrică, folosind ca reactiv soluţie standard de azotat de argint şi doi electrozi -unul de argint indicator şi altul de referinţă-calomel. Titrarea s-a realizat în prezenţă de roşu de metil ca indicator.

Spectrele RMN ale clorurilor de 1-(1-carboalcoxi)-etil/piridiniu confirmă structura acestora. Prin compararea spectrelor reactanţilor cu ale produşilor de reacţie se observă o puternică dezecranare a protonului metinic $\delta = 6,8$ ppm) al atomului de carbon legat de atomul de azot cuaternar faţă de deplasarea chimică a aceluiaşi proton din esterii acidului 2-clorpropionic şi prezenţa în spectrul produşilor a semnalelor caracteristice piridinelor şi esterilor utilizaţi. S-a folosit această metodă a comparaţiei datorită complexităţii cuplajelor spin-spin în piridinele substituite.

**Partea experimentală**

*Sinteza esterului metilic al acidului 2-cloropropionic*

36g (0,33 moli) acid 2-cloropropionic (de puritate 90%) 32g (1 mol) metanol, 1 ml acid sulfuric concentrat şi 100 ml clorură de metilen sau tetraclorură de carbon se încălzesc la reflux 10 h. Stratul inferior se spală cu 25ml apă, 25ml soluţie de bicarbonat de sodiu 4% şi din nou cu 25ml apă. Soluţia de clorură de metilen se usucă şi se distilează. Se obţin 37g ester. Temperatură de fierbere 130-132°C. Spectrul RMN $\delta$=1,5ppm (3d), 3,38ppm (3s), 4,8ppm (1q).

*Sinteza esterului etilic al acidului 2-cloropropionic*

Un amestec format dintr-un mol acid 2-cloropropionic, doi moli etanol, un gram schimbător de ioni Vionit $CS_3$ activat şi 130g. benzen se încălzeşte într-o instalaţie prevăzută cu separator de apă Dean-Stark până nu se mai separă apă (4h). Se filtrează catalizatorul şi se distilează benzenul şi esterul la temperatura de fierbere 52-54/°C/30mmcolHg sau 144-146°C/760.

Spectrul RMN $\delta$=1,5ppm (3d), 1,2ppm (3t), 3,7ppm (2q), 4,7ppm (1q).

*Sinteza esterului butilic al acidului 2-cloropropionic*

Se foloseşte aceeaşi metodă de la sinteza esterului etilic însă un raport molar de un mol acid la 1,4 moli butanol. Temperatura de fierbere 73-75°C/15mmcolHg. Spectrul RMN $\delta = 1,23$ ppm (4m), 1,5ppm(3d), 0,9ppm(3t), 3,7ppm(2t), 4,7ppm (1q).

*Sinteza clorurilor de 1-(1carboalcoxi)-etil/-piridiniu*

Un amestec format din 0,1 moli piridină sau piridină substituită şi 0, 1 moli ester al acidului 2- cloropropionic se păstrează câteva zile la temperatura camerei. Cristalele formate se filtrează, se spală cu eter etilic anhidru. Se recristalizează din clorură de metilen/acetonă. În cazul în care se formează ulei se spală cu eter prin decantare.

**Concluzii**

Prin studiul reacţiei piridinei, 2-metil-,3-metil-,4-metil-,2-metil-5-etil- şi 2,6-dimetilpiridinei cu esterii metilic-, etilic- şi butilic ai acidului 2-cloropropionic s-a observat că în majoritatea cazurilor s-au obţinut noi derivaţi şi anume clorurile de /1-(1-carbometoxi)-etil/piridiniu, -3-metilpiridiniu, -4-metilpiridiniu, -2-metil-5-etilpiridiniu, 2,6-dimetilpiridiniu, clorurile de /1-(carboetoxi)-etil/piridiniu, -3-metilpiridiniu, -4-metilpiridiniu, -2-metil-5-etilpiridiniu şi clorurile de /1-(1-carbobutoxi)-etil/piridiniu, -3-metilpiridiniu, -4-metilpiridiniu, -2metil-5-etilpiridiniu.

Prin reacţia 2,6-dimetil-piridinei cu esterul etilic şi butilic al acidului 2-cloropropionic s-a obţinut clorhidratul 2,6-dimetilpiridinei.

În aceleaşi condiţii 2-metilpiridina nu a reacţionat cu aceşti esteri.

Clorurile de 1-(1-carboalcoxi)-etil/piridiniu obţinute au fost caracterizate prin analiza cantitativă de clor şi spectre RMN.

**Bibliografie**

1. MELNIKOV,N.N., SUKHAREVA,N.A. şi ARHIPOV,O.P., Zhur.Priklad Khim., **20**, 1974, p.642
2. KATRIZKY ALAUR şi PLAN,B., J.Chem.Soc.Perkin Trans, **14**, 1977, p.1692
3. TOLBERT,N.E., Brevet SUA 3.156.554
4. BĂRBULESCU.Em. şi MOGA,G.S., Brevet R.S.R. 85.177, 1984
5. YARUBOVICH, A.Y., Zhur.Obschei Khim., **28**, 1958, p.1930
6. SAKER,N.I.,J.Chem.Soc., **65**, 1943, p.1577
7. CLINTAN,R.O. şi LASKOVSKI,S.C., J.Amer.Chem.Soc., **70**, 1948, p.3137
8. BROWN,H.C., GINTIS,D. şi PADALL,H., J.Amer.Chem.Sec., **78**, 1956, p.5375

Intrat în redacţie : 26 II 1993

# cronică

## A 25-A SESIUNE ŞTIINŢIFICĂ A COMITETULUI SPANIOL DE DETERGENŢI ŞI DERIVAŢI (C.E.D.) - XXV JORNADAS DEL C.E.D. 18-20 MAI 1994, BARCELONA

Comitetul Spaniol de Detergenţi, Substanţe Tensioactive şi Derivaţi, care a împlinit 25 de ani de activitate, a organizat în perioada 18-20 Mai 1994 a 25-a sesiune ştiinţifică cu participare internaţională.

La această manifestare jubiliară s-a pus în evidenţă importanta activitate a C.E.D., pusă în slujba cercetării şi producţiei de substanţe tensioactive, detergenţi şi auxiliari pentru multe sectoare de activitate.

La organizarea sesiunii au colaborat o serie de companii industriale de renume ca: Antonio Perig S.A.; FMC-Foret S.A.; Gist Brocades BDS, B.V.; I.C.I. Espana, S.A.; Instrumentación Analitica S.A.; Kao Corporation S.A.; Lucta, S.A.; Novo Nordisk Bioindustrial, S.A.; Petroquivnica Espanola, S.A.; Rhone Poulenc Quimica, S.A.; Varwick Benbassat, S.A.

Au participat specialişti din Spania, Belgia, Croaţia, Elveţia, Franţa, Germania, Iran, Italia, Japonia, Marea Britanie, Mexic, Olanda, Polonia, Republica Sud-Africană, Suedia, SUA şi România.

Subiectele principale abordate în lucrările prezentate se referă la:

- relaţia structură-activitate în chimia substanţelor tensioactive cu implicaţii în definirea domeniilor de aplicare;
- relaţia structură activitate în formularea produselor, care vin în contact cu pielea (detergenţi, produse cosmetice), în vederea stabilirii unui eventual potenţial alergic;
- corelaţia între structură şi impactul ambiental cu referire la biodegradare, ecotoxicitate, influenţa asupra sedimentelor din râuri;
- metode de analiză pentru noile substanţe tensioactive ca: alchilglucoside, carbohidraţi neionici derivaţi din zaharuri, sulfobetaine;
- substanţe tensioactive din materii prime naturale (vegetale, animale) tip carbohidraţi, acizi monomeri sau dimeri sulfonaţi, esteri quaternizaţi;
- noi metode de caracterizare a substanţelor tensioactive ca: introducerea unui sistem de indici de retenţie în HPLC, caracterizarea colorimetrică a lichidelor prin transmitanţa X,Y,Z; o nouă scară pentru definirea HLB la substanţele tensioactive anionice;
- enzime specifice pentru detergenţi destinaţi spălărilor la temperaturi scăzute (protease) şi un nou tip de lipolase microîncapsulate cu rezistenţă mărită în detergenţi lichizi;
- sinteză de esteri ai acizilor graşi prin monoacilarea enzimatică a compuşilor polihidroxilici;
- utilizarea substanţelor tensioactive în procese de: polimerizare în emulsie, microîncapsulare, sedimentare;
- aplicarea substanţelor tensioactive în diferite domenii industriale: emolienţi pentru ţesături, dispersanţi pentru petrol, produse de ungere şi răcire în prelucrarea metalelor;
- comportarea diferitelor substanţe tensioactive ca atare şi în amestecuri binare şi ternare în procese de spălare;
- stabilitatea diferitelor clase de albitori optici şi comportarea lor din punct de vedere al biodegradării.

S-au prezentat unele tipuri noi de aparate: colorimetre monitorizate şi turbidimetre pentru determinarea fenomenelor de ecremare, separare de faze, sedimentare.

Din lucrările prezentate şi discuţiile purtate s-a remarcat preocuparea pentru aprofundarea fenomenelor legate de relaţia structură-activitate superficială, de perfecţionare a metodelor de analiză şi testare, în vederea dezvoltării domeniilor de aplicare a substanţelor tensioactive şi pentru protecţia ecosistemelor.

Comitetul Spaniol de Detergenţi, Substanţe Tensioactive şi Derivaţi va organiza în continuare, în fiecare an, sesiuni de comunicări, iar în 1996 va organiza: Al IV-lea Congres Mondial de Substanţe Tensioactive (4$^{th}$ World Surfactants Congress) în perioada 3-7 iunie, la Barcelona.

Specialiştii care doresc circulara nr.1 a Congresului Mondial de Substanţe Tensioactive din 1996 se pot adresa la:

Comité Espanol de la Detergencia,
Tensioactivos y Afines
Dr. Sanchez Leal Joaquin
Secretario General
Jordi Girona, 18-26
08034 Barcelona
Spain

Dr. chim. Rodica Stoica

TARKO LASZLO

# O nouă încercare de modelare a fenomenului solubilității

C.Z.: 541. 8

*A new attempt to correlate mathematically solubleness and the chemical structure is presented. This attempt has been embodied in a computation algorithm of organic solubleness. A computer program based on this algorithm manages five different types of solubleness problems that imply both liquid or solid substance, irrespective of their molecular mass, substances that create binary or ternary mixtures when dissolved in organic solvent mixtures, with or without water content. To solve the problems, data on the chemical structure, density and melting point of compounds employed in the dissolution are entered.*

În ultimii 65 de ani s-au făcut numeroase încercări de modelare a fenomenului de solubilitate, de găsire a corelației între structura substanțelor organice și această proprietate generală a compușilor chimici [1-4]. Pentru molecule legate mediu sau puternic prin legături de hidrogen, sau care au o formă depărtată de cea sferică, rezultatele cantitative sunt nemulțumitoare. Pe de altă parte diferite cazuri de dizolvare (în solvenți organici sau apă, polimeri sau nepolimeri, solide sau lichide, sisteme binare sau ternare etc.) necesită formule diferite.

Utilizând ca punct de plecare teoria parametrului de solubilitate uni- și tridimensional și corelările făcute anterior între solubilitate și structura chimică s-a încercat depășirea acestor dificultăți, încercarea fiind concretizată într-un nou algoritm de calcul al solubilității.

Acest algoritm stă la baza unui program de calculator, care oferă informații despre solubilitatea și miscibilitatea substanțelor organice, în condițiile în care dizolvarea nu este însoțită de reacții chimice ireversibile.

**Algoritm de calcul al solubilității**

Se utilizează următoarele formule:

$$S = 100/(A + B) \quad \text{(I)}$$

$$A = 10^{t/T-1} \quad \text{(II)}$$

$$B = 10^{C} \quad \text{(III)}$$

Dr. chim.. TARKO LASZLO, Academia Română, Institutul de Chimie Organică

$$C = 3-(D * E * F)^k \quad \text{(IV)}$$

$$D = x/(4*(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2+b) \quad \text{(V)}$$

$$E = 1/\exp(|t_1-t_2|/T) \quad \text{(VI)}$$

$$F = d_1/d_2 \quad \text{(VII)}$$

$$F = 36*(\sum a_j+1)/M \quad \text{(VIII)}$$

$$x = c*(z_1* z_2+d)/(z_1+z_2+e) \quad \text{(IX)}$$

$$x_i = (\sum f_j/V_i)^{1/2} \quad z_i = (\sum g_j/V_i)^{1/2} \quad \delta_i = \sum h_j/V_i \quad \text{(X)}$$

$$y_i = \delta_i-x_i-z_i \quad \text{(XI)}$$

unde:

- $a_j$, $f_j$, $g_j$, $h_j$ sunt constante de atracție molară ce caracterizează grupele funcționale; constantele *a* sunt adimensionale, *f* și *g* se exprimă în calorii, iar *h* în $(cal*cm^3)^{1/2}$;
- *S* este solubilitatea, adică procentul maxim în greutate de dizolvat în amestecul dizolvat - solvent;
- *t* este maximum ($t_1$,$t_2$), adică cea mai ridicată dintre temperaturile de topire $t_1$ și $t_2$ ale componenților amestecului;
- $d_1$ și $d_2$ sunt densitățile (în $g/cm^3$) ale componenților amestecului;
- T este temperatura, la care se face dizolvarea (în *K* ca și $t_{1,2}$);
- *M* este masa moleculară (în grame) a dizolvatului;
- $x_i$, $y_i$, $z_i$ sunt parametrii parțiali de solubilitate, definiți în sensul lui Hansen [3], ce caracterizează interacțiile nepolare, dipol-dipol și respectiv prin legături de hidrogen ale moleculelor;
- $\delta_i$ sunt parametrii globali de solubilitate [1,2], ca și parametrii parțiali, aceștia sunt o caracteristică a fiecărui compus chimic;
- $V_i$ sunt volume ($V_i = M_i/d_i$);
- *b, c, d, e, k* sunt constante.

Prima formă a funcției *F* (VII) se folosește în cazul dizolvărilor în solvenți organici, iar a doua formă a funcției *F* (VIII) când este vorba de dizolvări sau amestecări în prezența apei.

Dacă $t_1 < T$ și $t_2 < T$ sau dacă $t_1 >= T$ și $t_2 >= T$ atunci se utilizează pentru funcția *E* valoarea 1. În caz contrat se folosește formula VI. În cazul dizolvărilor în apă se folosește numai formula VI.

Numitorul funcției *D* este o funcție devenită clasică [3,5], iar funcția *x* este o corecție propusă de autor a acestei forme clasice.

Parametrul global de solubilitate δ se poate determina experimental, dar valoarea sa poate fi calculată cu formule de tip *X*, valoarea constantelor de atracție molară fiind tabelată în numeroase lucrări de specialitate [3,5-7]. S-a aplicat aceeași metodă și pentru calculul parametrilor parțiali de solubilitate [10] cu bune rezultate în cazul parametrilor *x* și *z*, dar cu rezultate slabe în cazul parametrului *y* (pentru interacții dipol-dipol). De aceea parametrul *y* se calculează cu formula XI. Pentru a se putea calcula valoarea parametrilor parțiali s-au calculat (recalculat), pe baza datelor experimentale de solubilitate [3,8,9], valorile constantelor de atracție molară *a, f, g*, pentru un mare număr de grupe funcționale [10].

Valoarea constantei *c* caracterizează anumite perechi dizolvat-solvent [10].Pentru constantele *b* și *d* se propune valoarea 10 $cal/cm^3$, pentru constanta *c* valoarea de 1 $cal/cm^3$, iar pentru constanta adimensională *k* se propun valorile 0.39 (dizolvare de polimer) și 0.5 (dizolvare de compus cu masă moleculară sub 1000). În formula II termenul *t/T* este de regulă la puterea 1, dar în cazul dizolvării în apă a unor compuși polihidroxilici sau policarboxilici puterea la care se ridică acest termen poate fi mai mare...

**Comentariu**

Pentru a calcula solubilitatea şi pentru a caracteriza compuşii chimici prin parametrii de solubilitate se utilizează mult formula V, funcţia $D(x = 1)$. Solubilitatea este considerată proporţională cu valoarea funcţiei $D$[3,5]. Există însă multe excepţii de la această regulă. În unele cazuri valoarea acestei funcţii este mare şi totuşi miscibilitatea nu este foarte bună (hidrocarburi + unii compuşi cloruraţi). În alte cazuri valoarea funcţiei $D$ este mică şi totuşi miscibilitatea este foarte bună (hidrocarburi + alcooli). Utilizarea funcţiei $D$ nu este suficientă, mai ales în cazul moleculelor polare, legate moderat sau puternic prin legături de hidrogen, sau care se depărtează mult de la forma sferică.

S-a utilizat funcţia $x$ (formula IX), ca o corecţie a funcţiei $D$, plecând de la constatarea simplă că legăturile de hidrogen favorizează de regulă solubilitatea. Considerând că valoarea parametrilor de solubilitate z este o măsură adecvată a capacităţii moleculelor de a (se) lega prin legături de hidrogen, se poate presupune că funcţia $x$ este o măsură destul de bună a acestei capacităţi, valoarea sa fiind cu atât mai mare, cu cât valorile parametrilor de solubilitate $z$ sunt mai mari şi mai apropiate.

Aproprierea între valorile parametrilor de solubilitate (globali şi parţiali) nu este însă suficientă pentru a asigura o bună miscibilitate.

Plecând de la observaţia experimentală că solubilitatea este favorizată de o apropiere între valorile punctelor de topire şi ale densităţilor s-au introdus funcţiile $E$ şi $F$(VII). Funcţia $C$ se constituie astfel ca o măsură a corelării (apropierii) punctelor de topire, densităţilor şi structurilor celor doi compuşi din amestec fiind - se pare - o măsură suficient de bună a forţelor intermoleculare, ce se exercită între molecule diferite (formula IV).

Deoarece există şi forţe ce se exercită între molecule identice a devenit necesară introducerea funcţiei $A$. Aceasta este o formă a funcţiei Schroder-van Laar, care descrie solubilitatea solidelor în lichide [11].

Pentru a ajunge la funcţia $A$ s-a făcut presupunerea simplificatoare că entropia de topire este independentă de structura substanţei... Funcţia $A$ încearcă să reflecte următoarele constatări experimentale:

- solubilitatea este defavorizată de un punct de topire înalt;
- în solvenţi foarte buni substanţele sunt solubile în orice proporţie numai la temperaturi apropiate de temperatura de topire;
- solubilitatea creşte exponenţial cu temperatura.

Valoarea solubilităţii(valoarea funcţiei $S$) va fi cu atât mai mare, cu cât forţele, care se exercită între molecule diferite, sunt mai puternice ($C<0$,$B=0$) şi cu cât forţele, ce se exercită între molecule identice, sunt mai slabe ($A < 1$). Acest lucru încearcă să-l exprime, într-un mod simplu, formula I. Depăşirea valorii calculate astfel pentru S produce separarea amestecului în faze.

În cazul dizolvărilor în apă(sau în prezenţa apei) utilizarea formulei VII pentru funcţia $F$ duce, uneori, la neconcordanţe supărătoare între valorile calculate şi cele determinate experimental ale solubilităţii. Probabil termodinamica procesului este modificată pentru că o anumită proporţie a moleculelor dizolvatului participă la reacţii reversibile cu apa (schimb de protoni, adiţii, desfaceri de ciclu etc.). Pentru a surmonta această dificultate algoritmul propus aici utilizează, în cazul dizolvărilor în apă, o altă formă pentru funcţia $F$ (formulaVIII). Această formulă încearcă să reflecte empiric următoarele constatări experimentale:

- solubilitatea scade cu creşterea masei moleculare;
- fiecare grupă are o contribuţie specifică la solubilitatea globală în apă a dizolvatului, contribuţie diferită de cea luată în calcul la dizolvarea în solvenţi organici.

Dacă funcţia $F$ (VIII) are o valoare supraunitară nu se mai calculează valoarea funcţiilor $C$ şi $B$ considerându-se $B=0$ şi deci forma funcţiei $S$ devine mai simplă. Dacă funcţia $F$ (VIII) are o valoare negativă se consideră $F=0$.

Formulele I - XI sugerează că doi compuşi chimici sunt uşor miscibili, dacă au o structură chimică asemănătoare şi puncte de topire joase. Dacă valoarea calculată pentru $S$ depăşeşte valoarea 100 se poate vorbi de "miscibilitate în orice proporţie".

**Rezultate**

Pe baza algoritmului prezentat s-a realizat un program de calculator numit DIZOLVARE, program care permite rezolvarea a cinci tipuri diferite de probleme privitoare la solubilitatea şi miscibilitatea compuşilor organici, prezentate în continuare:

*A) Care este miscibilitatea unor compuşi daţi, A şi B, la o anumită temperatură?*

Rezolvarea acestei probleme înseamnă calcularea valorii funcţiei S pentru o anumită valoare T a temperaturii de dizolvare. S-a calculat valoarea funcţiei S pentru un număr mare de perechi dizolvat-solvent şi s-au comparat solubilităţile calculate cu cele reale, oferite de literatura de specialitate. Coeficientul de corelaţie r, între valorile calculate şi cele reale ale solubilităţilor, este circa 0.95, ceea ce sugerează că algoritmul utilizat descrie destul de corect realitatea. În tabelul 1 se prezintă o serie de rezultate în cazul simulării dizolvării unor compuşi cu masă moleculară mică (T = 25°C).

În cazul simulării dizolvării de polimeri rezultatele au un grad de precizie mai mic deoarece:

- polimerii sunt amestecuri de compuşi identici chimic, dar cu masă moleculară, densităţi şi puncte de topire diferite;
- coexistă o fază cristalină şi una amorfă; dacă predomină faza cristalină în calcule se lucrează cu valori ale densităţii şi punctului de topire apropiate de ale acesteia; dacă predomină faza amorfă se lucrează cu o densitate apropiată cu cea a fazei amorfe şi cu o valoare a temperaturii $t_i$ apropiată de valoarea temperaturii de tranziţie sticloasă $T_g$, de regulă mult mai joasă;
- datele cantitative privind dizolvarea polimerilor sunt relativ sărace, literatura de specialitate mărginindu-se de regulă să descrie solubilitatea polimerilor în termeni vagi: "solubil", "insolubil", "parţial solubil", "gonflează", "se tulbură" etc.; această situaţie a creat dificultăţi în încercarea de optimizare a formulelor I - XI.

Sunt prezentate în continuare rezultatele unor calcule privind dizolvări de polimeri, în cadrul unor probleme de tip A.

Dizolvarea policlorurii de vinil

Ordinea calculată (după valoarea funcţiei *S*):
clorbenzen > nitrobenzen > benzen > metilamilcetonă > acetonă
Ordinea reală [9]:
clorbenzen > nitrobenzen > acetonă > metilamilcetonă > benzen

Dizolvarea politetrametilentereftalatului

Ordinea calculată :
fenol > anilină > acid acetic > DMF > acetonă > benzen > acetat de etil > dicloretilenă > toluen
Ordinea reală:
fenol > dicloretilenă > acetonă > anilină > acid acetic > benzen > acetat de etil > DMF > toluen

**Tabelul 1**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI A

| Nr. ctr. | Sistem binar | Solubilitatea calculată a dizolvantului, % |
|---|---|---|
| 1 | Acid acelaic<br>Dietileter | 7-13 |
| 2 | Acenaften<br>Cloroform | 12-21 |
| 3 | Antifebrina<br>Etanol | 6-13 |
| 4 | Acid 2-clorbenzoic<br>Benzen | 1-4 |
| 5 | Acetat de metilglicol<br>Apa | orice proporţie |
| 6 | Acid furan-2-carboxilic (ester benzilic)<br>Dioxan | orice proporţie |
| 7 | Brombenzen<br>Apa | 0-2 |

*A) Care este miscibilitatea unor compuşi daţi, A şi B, la o anumită temperatură?*

Rezolvarea acestei probleme înseamnă calcularea valorii funcţiei S pentru o anumită valoare T a temperaturii de dizolvare. S-a calculat valoarea funcţiei S pentru un număr mare de perechi dizolvat-solvent şi s-au comparat solubilităţile calculate cu cele reale, oferite de literatura de specialitate. Coeficientul de corelaţie r, între valorile calculate şi cele reale ale solubilităţilor, este circa 0.95, ceea ce sugerează că algoritmul utilizat descrie destul de corect realitatea. În tabelul 1 se prezintă o serie de rezultate în cazul simulării dizolvării unor compuşi cu masă moleculară mică (T = 25°C).

În cazul simulării dizolvării de polimeri rezultatele au un grad de precizie mai mic deoarece:

- polimerii sunt amestecuri de compuşi identici chimic, dar cu masă moleculară, densităţi şi puncte de topire diferite;
- coexistă o fază cristalină şi una amorfă; dacă predomină faza cristalină în calcule se lucrează cu valori ale densităţii şi punctului de topire apropiate de ale acesteia; dacă predomină faza amorfă se lucrează cu o densitate apropiată cu cea a fazei amorfe şi cu o valoare a temperaturii $t_i$ apropiată de valoarea temperaturii de tranziţie sticloasă $T_g$, de regulă mult mai joasă;
- datele cantitative privind dizolvarea polimerilor sunt relativ sărace, literatura de specialitate mărginindu-se de regulă să descrie solubilitatea polimerilor în termeni vagi: "solubil", "insolubil", "parţial solubil", "gonfleză", "se tulbură" etc.; această situaţie a creat dificultăţi în încercarea de optimizare a formulelor I - XI.

Sunt prezentate în continuare rezultatele unor calcule privind dizolvări de polimeri, în cadrul unor probleme de tip A.

Dizolvarea policlorurii de vinil

Ordinea calculată (după valoarea funcţiei *S*):
clorbenzen > nitrobenzen > benzen > metilamilcetonă > acetonă
Ordinea reală [9]:
clorbenzen > nitrobenzen > acetonă > metilamilcetonă > benzen

Dizolvarea politetrametilentereftalatului

Ordinea calculată :
fenol > anilină > acid acetic > DMF > acetonă > benzen > acetat de etil > dicloretilenă > toluen
Ordinea reală:
fenol > dicloretilenă > acetonă > anilină > acid acetic > benzen > acetat de etil > DMF > toluen

**Tabelul 1**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI A

| Nr. ctr. | Sistem binar | Solubilitatea calculată a dizolvantului, % |
|---|---|---|
| 1 | Acid acelaic<br>Dietileter | 7-13 |
| 2 | Acenaften<br>Cloroform | 12-21 |
| 3 | Antifebrina<br>Etanol | 6-13 |
| 4 | Acid 2-clorbenzoic<br>Benzen | 1-4 |
| 5 | Acetat de metilglicol<br>Apa | orice proporţie |
| 6 | Acid furan-2-carboxilic (ester benzilic)<br>Dioxan | orice proporţie |
| 7 | Brombenzen<br>Apa | 0-2 |

Dizolvarea polimetacrilatului de metil

Ordinea calculată:

acetonă > acetat de hexil > metil-celosolv > etanol > benzen > hexan

Ordinea reală:

acetonă > benzen > acetat de hexil > metil-celosolv > etanol > hexan

*B) Care sunt cei mai buni solvenţi pentru dizolvarea unui compus dat?*

Pentru rezolvarea acestei probleme programul DIZOLVARE utilizează o listă de 275 de solvenţi potenţiali, cu structuri chimice foarte diverse. Se calculează valoarea funcţiei S pentru toate perechile dizolvat-solvent, pentru toţi solvenţii din lista amintită, reţinându-se, patru solvenţi pentru care s-au calculat, cele mai mari valori ale funcţiei S. Doi dintre aceştia au parametrul global de solubilitate mai mare decât al dizolvatului, iar ceilalţi doi mai mic decât al dizolvatului, astfel încât programul poate calcula compoziţia unor amestecuri binare de solvenţi amestecuri având parametrul de solubilitate egal cu cel al dizolvatului, plecând de la premiza că parametrul de solubilitate al amestecului este media (ponderată cu fracţiile molare) a parametrilor de solubilitate ai componenţilor.

În tabelul 2 se prezintă câteva exemple de rezolvare a problemei B.

**Tabelul 2**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI B

| Nr. ctr. | Dizolvant | Solvenţi potriviţi | Proporţia solvenţilor |
|---|---|---|---|
| 1 | Benzen | tetralină / hexan | 85/15 |
| | | tetralină / octan | 78/22 |
| | | 1-metil-naftalină / hexan | 75/25 |
| | | 1-metil-naftalină / octan | 66/34 |
| 2 | Glucoză | apă / glicerină | 5/95 |
| | | apă / monoetilenglicol | 13/87 |
| 3 | Etanol | metanol / metilciclopropan | 46/54 |
| | | metanol / dietileter | 53/47 |
| | | 2-clor-etanol / metilciclopropan | 78/22 |
| | | 2-clor-etanol / dietileter | 83/17 |
| 4 | Polietilen-tereftalat | butiro-lactonă / valerolactonă | 34/66 |
| | | butiro-lactonă / 2-nitroanisol | 42/58 |
| | | DMSO / valerolactonă | 31/69 |
| | | DMSO / 2-nitroanisol | 39/61 |
| 5 | trioleină (ulei de măsline) | toluen / hexan | 96/4 |
| | | toluen / octan | 94/6 |
| | | *m*-xilen / hexan | 96/4 |
| | | *m*-xilen / octan | 94/6 |

*C) Care sunt cei mai indicaţi solvenţi pentru separarea componentelor unui amestec binar dat, prin extracţie/ precipitare?*

Se utilizează din nou lista de solvenţi potenţiali folosită şi la rezolvarea problemei B. Pentru fiecare dintre solvenţii potenţiali se calculează valoarea funcţiei S. Se obţine $S_1$ şi $S_2$ pentru fiecare component al amestecului binar. Calculând pentru fiecare solvent raportul $S_1/S_2$ se reţine solventul pentru care acest raport este maxim, respectiv solventul pentru care acest raportul este minim. Fiecare dintre aceşti doi solvenţi dizolvă bine unul dintre componenţii amestecului şi slab pe celălalt. Utilizatorul programului poate opta, ca şi la problema B, pentru una dintre soluţiile propuse de calculator... În tabelul 3 se dau câteva exemple de rezolvare a problemei C.

**Tabelul 3**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI C

| Nr. ctr. | Sistem binar | Solvenţi potriviţi pentru separarea componentelor |
|---|---|---|
| 1 | acetat de metilglicol / apă | heptadecan sau glicerină |
| 2 | etanol / apă | ciclohexenă |
| 3 | hexan / benzen | 2,2,4-trimetilpentan sau 1,1,2,2-tetracloretan |

*D) Care este cel mai potrivit solvent tare pentru dizolvarea unui compus dat, în prezenţa unui solvent slab dat?*

Această problemă este deseori întâlnită în practică, utilizarea solventului slab fiind impusă din considerente economice, ecologice...

Solventul tare este căutat în lista de solvenţi potenţiali folosită şi la rezolvarea problemelor B şi C. Pentru fiecare dintre solvenţii potenţiali X se calculează două valori ale funcţiei S: $S_{DX}$ care caracterizează perechea dizolvat-solvent X şi $S_{SX}$ care caracterizează perechea solvent slab-solvent X. Dintre solvenţii potenţiali se alege acel solvent pentru care se găseşte valoarea maximă a raportului R

$$R = S_{DX} * S_{SX} / (S_{DX} + S_{SX})$$

Această condiţie sugerează că solubilităţile $S_{DX}$ şi $S_S$ ale dizolvatului D şi solventului slab S în solventul tare X trebuie să fie mari şi apropiate ca valoare.

Dacă utilizatorul programului indică proporţia dorită de dizolvat în amestecul ternar final programul calculează şi proporţia celor trei componenţi ai amestecului. Pentru aceasta s-a aproximat formarea amestecului ternar cu o dizolvare a solutului într-un amestec binar solvent tare-solvent slab, dizolvare în care capacitatea de solubilizare a amestecului este media ponderată a capacităţilor de solubilizare a componenţilor. În tabelul 4 se prezintă câteva exemple de rezolvare a problemei D.

**Tabelul 4**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI D

| Nr. ctr. | Dizolvat I: Solvent slab II | Proporţia dorită de dizolvat % | Solvent tare potrivit III | Proporţia I / II / III |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,2,4-trimetilpentan : apă | 50 | propanol | 50 / 23 / 27 |
| 2 | polietilentereftalat : xilen | 40 | benzaldehidă dar nu se poate atinge proporţia de 40% chiar dacă se elimină tot xilenul | |
| 3 | fenol : xilen | 30 | metanol dar proporţia de 30% poate fi atinsă chiar cu un procent nul de metanol | |

*E) Care este solubilitatea unui compus dat într-un amestec dat solvent tare/solvent slab?*

Făcând aceeaşi aproximaţie ca la problema D se găseşte relaţia care dă solubilitatea dizolvatului (proporţia sa maximă) în amestecul ternar [10]

$$S = Y^*[S_{SD} + (R/(R+1)) * (S_{DX} - S_{DS})] \qquad \text{XII}$$

unde:

$S$ este stabilitatea dizolvatului;

$S_{DS}$ - valoarea funcţiei $S$ pentru perechea dizolvat-solvent slab;

$S_{DX}$ - valoarea funcţiei $S$ pentru perechea dizolvat-solvent tare;

$R$ - raportul (în moli) solvent tare/solvent slab;

$Y$ - un factor de corecţie.

Se observă că dacă $S_{DX} = S_{DS}$ atunci $S = S_{DS} = S_{DX}$, adică puterea de dizolvare a unui amestec de solvenţi asemănători ca putere de dizolvare este comparabilă cu cea a solventului tare. Acest lucru nu este întotdeauna adevărat, nu de puţine ori puterea de dizolvare a amestecurilor de solvenţi fiind mai mare decât a oricăruia dintre ei. De aceea în formula XII se va lucra cu Y<>1. Se propune pentru Y forma:

$$Y = 0.75 + S_{DS}/S_{DX}$$

În tabelul 5 se prezintă câteva exemple de rezolvare a problemei E.

**Tabelul 5**

EXEMPLE DE REZOLVARE A PROBLEMEI E

| Nr. ctr. | Dizolvat | Amestec binar solvent tare / slab | Raport solvent tare / slab | Solubilitatea calculată, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Alcoţl benzilic | etanol / apă | 0,43 | 10 |
| 2 | Acid o-aminobenzoic | etanol / apă | 9 | 20 |
| 3 | metiletilcetonă | etanol / apă | 1 | >100 |

Desigur solventul tare din problema E nu coincide de regulă cu solventul tare din problema D, nefiind neapărat cel mai potrivit solvent pentru dizolvare în prezenţa solventului slab dat.

Programul a fost scris în TurboBasic şi, după compilare, ocupă o memorie de 213 K (inclusiv baza de date). Rulat pe un calculator PC Formox-286 oferă răspunsuri la problemele A - E în maximum 15 s.

Uneori programul DIZOLVARE nu poate rezolva problema cerută, deoarece nu cunoaşte anumite constante caracteristice unor grupe funcţionale. Dar, fiindcă dispune de o rutină de autoperfecţionare, solicită utilizatorului anumite date suplimentare şi, pe baza acestora, calculează valoarea acelor constante "învăţând" să rezolve problemele iniţial insurmontabile. Procesul de "învăţare", durează, pe acelaşi tip de calculator, câteva zeci de minute...

## Bibliografie


1. HILDEBRAND,J.H., J.Am. Chem. Soc., **51**, 1929, p.66
2. HILDEBRAND,J.H., SCOTT,R., "The solubility of nonelectrolytes", Reynold Publ.Co., New-York, 1950
3. HANSEN,C.M., Journal of Paint Technology, **39**, 1967, p.511
4. KOHNEN,S., J.Appl.Polym.Sci., **19**, 1975, p.1163
5. MÂNDRU,I şi LECA,M., Chimia macromoleculelor şi coloizilor, Ed.Didactică, Bucureşti, 1977
6. BLAGA,A şi ROBU,C., Chimia şi tehnologia polimerilor pentru pelicule, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1977
7. KREVELEN,D.W., Properties of Polymers, Elsevier Publ.Co., London, 1972
8. **** , Manualul inginerului chimist, vol 2, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1973
9. HORUN,S., Memorator de materiale plastice şi auxiliari, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1973
10. TARKO,L., Contribuţii la chimia uretanilor şi poliuretanilor solubili în apă, teză doctorat, Universitatea Bucureşti, România, 1990
11. LANDAUER,O., GEANĂ,D. şi IULIAN,O., Probleme de chimie fizică, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978


Intrat în redacţie : 15 I 1993

IOANA IONESCU
VICTORIA SĂVESCU
DOINA CIOROIANU

# Date de echilibru lichid-vapori pentru sistemul acetat de vinil-benzen

C.Z.: 541. 121. 2

*The present paper shows the liquid-vapour equilibrum data for a vinyl acetate-benzene system, obtained at 101.32 kPa, in a recirculation cell.*
*The thermodynamic consistency of the experimental data was checked by integrating the coexistence equation written in the form for total pressures, using the Kolar-Hunek for isoboric data.*
*The thermodynamically consistent data were reduced to the parameters in the Wilson, Renon-Prausnitz (NRTL) and Goth ard equations by the maximum likelihood method*

În procesul de sinteză a unor polimeri pe bază de acetat de vinil utilizați ca decrustanți, rezultă un amestec de solvenți, care conține pe lângă unele impurități (acetaldehidă, acetonă, acid acetic), benzen și acetat de vinil nereacționat.

Benzenul, a cărei concentrație în amestec este de 90-96%, este recuperat și reintrodus în proces.

Pentru separarea prin rectificare a benzenului din amestecul de solvenți este necesară atât cunoașterea datelor de echilibru lichid-vapori pentru sistemul binar acetat de vinil-benzen, cât și interpretarea lor corectă.

**Partea experimentală**

*Reactivi, aparatură, metoda de analiză*

Cele două substanțe, acetatul de vinil și benzenul, utilizate la obținerea datelor de echilibru au avut o pruritate de 99,9% obținută prin rectificări repetate la presiune normală, pe o coloană de rectificare cu 30 talere teoretice.

Calitatea substanțelor purificate a fost verificată prin măsurarea densității și indicelui de refracție la 20°C și a temperaturii de fierbere la 101,32 kPa.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile acestor constante, comparativ cu cele existente în literatură [1,2].

**Tabelul 1**

COMPARAȚIE ÎNTRE PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SUBSTANȚELOR PURIFICATE DETERMINATE EXPERIMENTAL ȘI CELE EXISTENTE ÎN LITERATURĂ

| Substanța | Densitatea | | Indice de refracție | | Temperatura de fierbere la 101,32 kPa | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | literatură | experimental | literatură | experimental | literatură | experimental |
| Acetat de vimil | 0,932 | 0,9318 | 1,3926 | 1,3924 | 72-73 | 72,42 |
| Benzen | 0,879 | 0,879 | 1,5007 | 1,5069 | 80,1 | 80,1 |

Ing. IOANA IONESCU, ing. VICTORIA SĂVESCU și chim. DOINA CIOROIANU. Centrul de Cercetare Îngrășăminte Chimice Craiova

Datele de echilibru lichid-vapori au fost obținute la presiune atmosferică într-un aparat de echilibru cu recirculare [3] conectat la un manostat [4], care menține constantă presiunea în sistem, variația presiunii totale în manostat fiind mai mică decât 40 Pa, în comparație cu presiunea atmosferică. Temperatura de echilibru a fost măsurată cu un termometru cu mercur, calibrat față de punctele normale de fierbere. Dispersia măsurătorilor de presiune, ținând seama de toate erorile, a fost de 0,44 $kPa^2$, iar dispersia măsurătorilor de temperatură a fost mai mică de $0,01k^2$.

Compoziția celor două faze la echilibru a fost determinată prin metoda gaz cromatografică pe un aparat Carlo-Erba model GT-200 prevăzut cu detector FID2. Coloana de separare cu o lungime de 2m și un diametru interior de 4mm, a fost umplută cu dietilenglicol adipat 10% depus pe chromosorb W 60-80 mesh.

Gazul purtător (azotul) a avut un debit de 50ml $min^{-1}$, temperatura injectorului a fost de 160°C, iar a detectorului 200°C. Concentrațiile componenților s-au calculat folosind metoda standardului intern, iar eroarea maximă a măsurătorilor de compoziție a fost de 0,002 fr.molare.

## Rezultate și discuții

Datele de echilibru lichid-vapori obținute experimental pentru sistemul binar acetat de vinil-benzen, coeficienții de activitate și energia liberă de exces Gibbssunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI LA 101,32 kPa PENTRU SISTEMUL ACETAT DE VINIL-BENZEN ȘI REZULTATELE PRIMEI EVALUĂRI

| Date experimentale | | | Coeficienți de activitate | | Energia liberă de exces Gibbs, |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ fr. mol. | $y_1$ fr. mol. | $T$ $^0C$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $g^E/RT$ |
| 0, 0102 | 0,0165 | 352,15 | 1,34036 | 1,02671 | 0,02908 |
| 0, 0235 | 0,0329 | 351,60 | 1,17946 | 1,04031 | 0,04247 |
| 0, 0522 | 0,0833 | 351,05 | 1,36639 | 1,03291 | 0,04698 |
| 0,1181 | 0,1597 | 349,85 | 1,20044 | 1,05526 | 0,06901 |
| 0,1603 | 0,2130 | 349,15 | 1,20479 | 1,06048 | 0,07917 |
| 0,2000 | 0,2509 | 348,55 | 1,15847 | 1,07923 | 0,09042 |
| 0,2250 | 0,2610 | 348,25 | 1,08120 | 1,10922 | 0,09790 |
| 0,2430 | 0,2984 | 348,00 | 1,15311 | 1,08660 | 0,09749 |
| 0,2638 | 0,3159 | 347,65 | 1,13672 | 1,10132 | 0,10485 |
| 0,3680 | 0,4194 | 346,75 | 1,11189 | 1,12017 | 0,11075 |
| 0,5000 | 0,5500 | 345,95 | 1,09963 | 1,12618 | 0,10690 |
| 0,5827 | 0,6390 | 345,55 | 1,10967 | 1,09705 | 0,09929 |
| 0,6766 | 0,7300 | 345,25 | 1,10177 | 1,06982 | 0,08740 |
| 0,7580 | 0,8007 | 345,05 | 1,08533 | 1,06290 | 0,07683 |
| 0,9020 | 0,9118 | 345,00 | 1,04001 | 1,16520 | 0,05037 |

**Tabelul 3**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE COMPONENȚILOR PURI

| Componenți | | Acetat de vinil | Benzen |
|---|---|---|---|
| Temperatura critică, K | | 525,00 | 526,00 |
| Presiunea critică, atm. | | 43,00 | 48,00 |
| Volumul critic, ml.mol.$^{-1}$ | | 265,00 | 256,51 |
| Factor acentric, ω | | 0,34 | 0,211 |
| Constante din ec. Antoine | A | 7,2100 | 6,89745 |
| | B | 1296,13 | 1206,35 |
| | C | 226,655 | 220,237 |
| Volumul de referință, ml.mol.$^{-1}$ | | 268,8 | 250,21 |
| Constante din ec. Tsonopoulos | a | -0,0133 | -0,00137 |
| | b | -0,0137 | 0,0130 |

Coeficienții de activitate și energia liberă de exces Gibbs au fost calculate cu ajutorul ecuației fundamentale de echilibru în domeniul de presiuni moderate:

$$\Upsilon_i = \frac{Py_i}{P_i^s x_i} exp \frac{(B_{ii}-v_i)(P-P_i^s) + Py_i^2(2B_{ij}-B_{ii}-B_{jj})}{RT}$$

$$i, j = 1, 2$$

$$g^e/RT = \Sigma x_i \ln \gamma_i$$

Pentru calculul coeficienților de activitate s-au folosit coeficienții de fugacitate calculați din ecuația virial [5]. Coeficienții virial $B_{ij}$ au fost calculați din ecuația derivată din teoria stărilor corespondente cu trei parametri [6] în forma generalizată de Tsonopoulos. Valorile constantelor din ecuația Tsonopoulos au fost calculate prin reducerea coeficienților virial pentru substanțe pure, care sunt publicați în literatură [8]. Pentru estimarea coeficienților viriali $B_{ij}$ s-au folosit regulile Prausnitz de amestecare [9]. S-a considerat $k_{ij} = 0,03$. Volumul molar în faza lichidă a fost estimat cu ajutorul ecuației Rackett [9].

Toate constantele utilizate sunt prezentate în tabelul 3.

Evaluarea primară a datelor experimentale arată că sistemul studiat prezintă abateri moderate de la legea lui Raoult.

*Analiza consistenței termodinamice și corelarea datelor experimentale*

Analiza datelor de echilibru lichid-vapori experimentale din punct de vedere al consistenței termodinamice a fost efectuată utilizând metoda Kolar-Hunek [11] pentru date izobare, care realizează integrarea ecuației de coexistență scrisă în forma pentru presiuni totale.

Rezultatele analizei sunt prezentate în tabelul 4. Analizând rezultatele obținute se constată că datele experimentale proprii nu prezintă abateri semnificative de la cerințele consistenței termodinamice. Datele nu prezintă nici „trend" nici „shift", adică nu sunt afectate de erori sistematice și erori întâmplătoare semnificative.

Datele de echilibru lichid-vapori binare consistente din punct de vedere termodinamic au fost reduse la parametrii a trei modele pentru neelectroliți: Wilson (1964), Renon Prausnitz (NRTL, 1968) și Gothard (1987) folosind procedura verosimilității maxime (Panaitescu, 1982).

**Tabelul 4**

REZULTATELE ANALIZEI CONSISTENȚEI TERMODINAMICE A DATELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI LA 101,32 kPa PENTRU SISTEMUL BINAR ACETAT DE VINIL-BENZEN

| Sistemul: | Acetat de vinil-benzen |
|---|---|
| Nr. date | 15 |
| $\sum \frac{\Delta y}{N}$ fr. mol | -0,004883 |
| $\sum \frac{\lvert\Delta y\rvert}{N}$ fr. mol | 0,0430 |
| $\sum \frac{\Delta y^2}{N}$ | -0,004923 |
| Testul Abbe<br>R | 1,3253 |
| $R_{cr.}$ | 0,6030 |
| Testul Student<br>T | 0,2611 |
| $T_{cr.}$ | 2,1310 |
| Nivelul de semnificație | 0,05 |
| $\frac{\text{Trend}}{\text{Shift}}$ | $\frac{\text{No}}{\text{No}}$ |

**Tabelul 5**

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE ÎN CORELAREA DATELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI

| Modelul | Parametri | Abaterea standard σ |
|---|---|---|
| Wilson | $\lambda_{12} - \lambda_{11} = 5802{,}125$ (J mol$^{-1}$)<br>$\lambda_{21} - \lambda_{22} = -1871{,}641$ (J mol$^{-1}$) | 0,01912 |
| NRTL | $g_{12} - g_{11} = -2830{,}377$ (J mol$^{-1}$)<br>$g_{21} - g_{22} = 6256{,}437$ (J mol$^{-1}$) | 0,02013 |
| Gothard | $n_1 = 0{,}8951$<br>$n_1 = 1{,}9154$ | 0,01651 |

În tabelul 5 sunt prezentate valorile parametrilor pentru cele trei modele și abaterea dintre datele calculate și datele experimentale pentru excesul energiei libere Gibbs.

Aplicarea testului Fischer arată că:

$\sigma^2_W/\sigma^2_G = 1,34 < 2,53 \; (= F_{0,95}(13,13))$

$\sigma_{NRTL}/\sigma_G = 1,48 < 2,53 \; (= F_{0,95}(13,13))$

deci nu există diferenţe semnificative între cele trei modele în ceea ce priveşte corelarea datelor lichid-vapori.

## Concluzii

1. S-au obţinut date de echilibru lichid-vapori experimentale la presiune normală pentru sistemul binar acetat de vinil-benzen.

2. Analiza consistenţei termodinamice a datelor de echilibru experimentale a fost efectuată folosind o metodă dată de Kolar-Hunek ş.a.

3. Datele experimentale au fost reduse la parametrii a trei modele: Wilson, Renon-Prausnitz şi Gothard.

## Notaţii

$P$ - presiunea de lucru

$P^s$ - presiunea de vapori a componenţilor puri

$B_r$ coeficientul virial de ordinul II

$R$ - constanta gazelor

$T$ - temperatura de lucru

$x, y$ - fracţia molară în lichid şi vapori

$v$ - volum molar

$g^e$ - energia liberă de exces Gibbs

$\gamma$ - coeficient de activitate

$i, j$ - indici asociaţi componenţilor

## Bibliografie


1. PERRY, R.H., şi CHILTON, H.C., Chemical Engineer Handbook, ed a 5 a Mc Graw Hill, New York, 1950
2. TIMMERMANS, J., Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, New York, 1950
3. GOTHARD, F.A., MINEA, I. şi RUSSU, R., Lucrările Institutului PETROCHIM 1962-63, p.113
4. GOTHARD, F.A., IACOB, C. şi BRASSAT, G., Rev.Chim. (Bucureşti), **20**, 1963, p.307
5. GOTHARD, F.A., Echilibre lichid-vapori. I. Baze teoretice şi metode de calcul, Ed.Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975
6. PITZER, K.S., CURL, R.L., J.Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p.2369
7. TSONOUPOULOS, C., A.I.Ch.E.I., **20**, nr, 1974, p.253
8. DYMOND, J.H. şi SMITH, E.B., The Virial Coefficients of Gases, 2-nd Ed. Clarendon Press, Oxford, 1979
9. PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969
10. RACKETT, H.G., Chem.Eng.Data. **15**, 1970, p.514
11. KOLLAR-HUNEK, K., KEMENY, S., HEBERGER, K., ANGYAL, P. şi THURY, E., Fluid Phase Equil., **27**, 1986, p.406
12. WILSON, G.M., J.Amer.Chem.Soc., **86**, 1964, p.127
13. RENON, H. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch/E.J., **14**, 1968, p.135
14. GOTHARD, F.A., Ind.Eng.Chem.Fundamentals, **24**, nr.3, 1985, p.330


Intrat în redacţie: 26 III 1992

ROMULUS DIMA
OCTAVIAN FLOAREA

# Valorificarea minereurilor de sulf

## V. Arderea directă a minereului de sulf în strat mobil

C.Z.: 669. 775

*The maximum efficiency of burning sulphur from granular ore (max. 10 mm), with approx. 30% sulphur, was 98-99% in a pilot moving bed reactor of a laboratory scale. The most important advantages of this operation system are: the process autothermicity, energy savings, small ash entrainment, adaptability for processing ores with variable sulphur content.*

Valorificarea zăcământului de sulf de origine vulcanică prezintă particularităţi [1] referitoare, în special, la situarea în teren, natura acestuia (andezitic, silicios), modul în care se află distribuit sulful în rocă şi concentraţia acestuia. Aceste aspecte pot determina reconsiderarea unor eventuale procedee devenite mai mult sau mai puţin uzuale. Astfel, neuniformitatea minereului şi gradul avansat de diseminare a sulfului justifică tehnologia de îmbogăţire prin flotaţie continuată, firesc, cu autoclavizarea suspensiilor, obţinându-se în final sulf tehnic printr-un proces tehnologic de sine stătător, caracterizat însă de un consum energetic ridicat şi randament global scăzut.

Varianta arderii concentratelor de sulf [2-4], obţinute prin filtrarea suspensiilor, este justificată în mod esenţial de evitarea consumului de energie termică necesară autoclavizării şi prin posibilitatea recuperării unei părţi din energia termică rezultată, dar dezavantajul reprezentat de numărul relativ ridicat de faze de prelucrare, cu influenţă decisivă asupra randamentului de extracţie a sulfului, se menţine. Este evident că varianta cea mai economică de valorificare o constituie arderea directă a minereului ca atare, singura care reduce numărul de etape ale procesului şi, totodată, echilibrează bilanţul energetic.

Pentru arderea concentratelor de pirită, obţinute prin flotaţia minereului piritos, cu conţinut ridicat de sulf legat, sunt utilizate reactoare cu strat fluidizat. Dat fiind că actualmente minereurile conţinând sulf nativ nu sunt încă utilizate la scară industrială, nu există încă o tehnologie sigură nu numai de ardere, dar şi de valorificare a acestora, iar caracteristicile materiei prime amintite pot să facă improprii procedeele clasice de ardere a piritei. Astfel, temperatura de topire scăzută a elementului util favorizează aglomerarea particulelor, în special în cazul sorturilor de minereu mai bogate, putând duce la blocarea (parţială) a stratului fluidizat şi, deci, la neuniformităţi în funcţionarea utilajului.

Conţinutul variabil de sulf în minereu face necesară adaptarea condiţiilor de operare la caracteristicile materialului, determinând fie realizarea unor grade de fluidizare variabile, fie mărunţirea diferenţiată a minereului, pentru a se obţine concentraţii de $SO_2$ în gaze corespunzătoare tehnologiei de fabricare a acidului sulfuric.

Granulometria impusă de operarea în strat fluidizat obligă la adoptarea unei metode de măcinare umedă, ceea ce are ca efect creşterea limitei inferioare a conţinutului de sulf, la care arderea în strat fluidizat rămâne un proces autoterm.

Conf.dr.ing. ROMULUS DIMA şi prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Inginerie Chimică

Sub aspect energetic căldura, care se pierde cu sterilul, devine importantă, în special în cazul sorturilor de minereu cu conținut redus de sulf, ceea ce face dificilă sau chiar imposibilă valorificarea în totalitate a minereului.

Datorită aspectelor menționate, ținând seama și de rezultatele prezentate în lucrarea [4] referitoare la valorificarea unui sort de concentrat cu conținut redus de sulf, în această lucrare se fundamentează, experimental, utilizarea unui reactor cu strat mobil de ardere a minereului ca atare.

**Instalația experimentală**

Instalația, prezentată în figura 1, realizată la dimensiunile unui pilot de laborator, este prevăzută cu un sistem de dozare-transport al minereului, alcătuit din buncărul de încărcare (*1*), alimentatorul - dozator rotativ (*2*), acționat de motorul cu turație variabilă (*3*), buncărul cu material (*4*), care, împreună cu alimentatorul rotativ, asigură etanșarea zonei superioare a instalației, precum și banda transportoare (*5*) aflată în incinta închisă (*6*). Reactorul cu strat mobil (*7*) este construit din două corpuri tronconice metalice, unite prin bazele lor mici printr-o porțiune cilindrică de același diametru, această geometrie asigurând atât alimentarea cu material prin intermediul benzii transportoare, cât și o curgere continuă a particulelor solide, fără înfundări. Partea inferioară a reactorului este plină cu steril (cenușă) rezultat în urma arderii sulfului, zona de ardere propriu-zisă situându-se în regiunea vizorului (*8*). Aerul necesar arderii este insuflat la partea inferioară a reactorului prin racordul (*9*), montat pe peretele incintei închise (*10*), în care se află banda transportoare (*11*), care descarcă sterilul în buncărul (*12*), de unde acesta este evacuat cu ajutorul dozatorului rotativ (*13*) (realizând și etanșarea instalației), acționat ca și banda transportoare (*11*) tot de către motorul (*3*). Instalația mai cuprinde și camera de postardere (*14*), ciclonul (*15*), precum și aparatura de măsură a principalilor parametrii funcționali (debite, temperatură, concentrația de bioxid de sulf în gaze (fig.2).

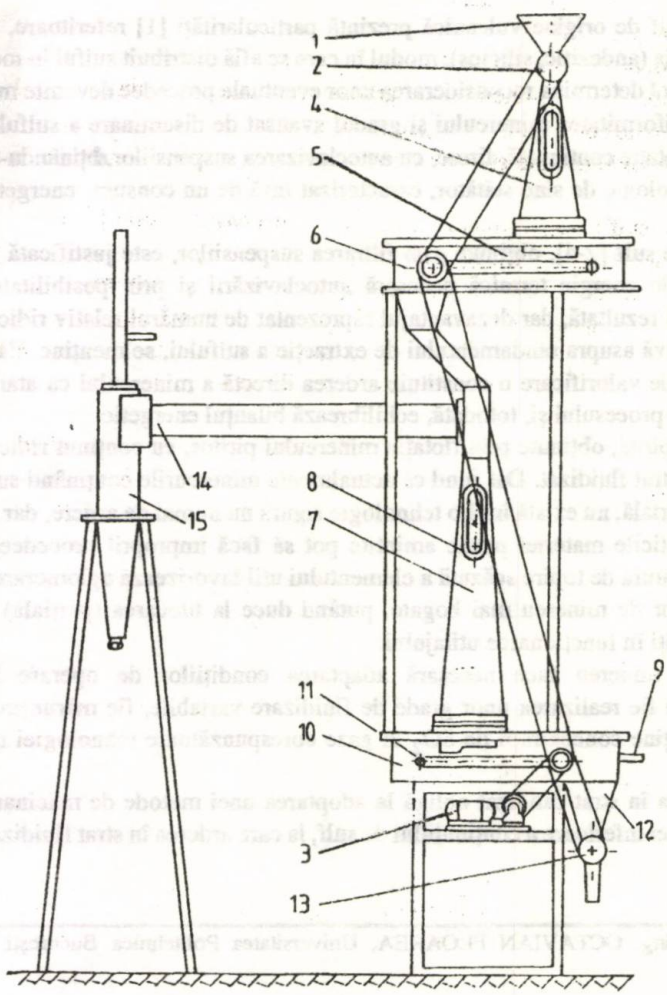



Fig.1. Instalația experimentală:
*1* - buncăr de încărcare;
*2* - alimentator - dozator;
*3* - motor electric;
*4* - strat de minereu;
*5* - bandă transportoare;
*6* - incintă închisă;
*7* - reactor cu strat mobil;
*8* - vizor;
*9* - racord pentru alimentare cu aer;
*10* - incintă închisă;
*11* - bandă transportoare;
*12* - buncăr pentru cenușă;
*13* - dozator rotativ pentru cenușă;
*14* - camere de postardere;
*15* - ciclon

**Rezultatele experimentale**

Minereul utilizat în cercetarea experimentală a fost prelevat pe trei sortimente, în funcţie de natura rocii de cantonare a sulfului (minereu silicios, andezitic şi un amestec al acestora), mărunţit şi separat în două fracţiuni granulometrice dintre care una cu dimensiuni mai mici de 7 mm şi o a doua cu dimensiuni cuprinse între 6,3 şi 10 mm. În tabelele 1 şi 2 sunt prezentate rezultatele analizei granulometrice pentru fracţiunea mai mică de 7 mm şi, respectiv, conţinutul total de sulf al ambelor fracţiuni, pentru toate sorturile de minereu.

Pentru fiecare eşantion s-a urmărit stabilirea influenţei debitului de aer asupra randamentului de ardere până la valori ale parametrului de operare amintit, pentru care s-au obţinut concentraţii de minimum 7% bioxid de sulf în gaze. Rezultatele sunt redate sintetic în tabelul 3.

Pentru minereul cu un conţinut de 30-35% sulf randamente maxime de 94-99% s-au obţinut la valori specifice ale debitului de aer cuprinse (aproximativ) între 0,6 şi 0,9 $m^3/m^2 \cdot s$, în cazul ambelor sorturi granulometrice utilizate.

În ceea ce priveşte minereul andezitic (circa 16% sulf) eficienţa arderii a fost de numai 58% (proba 4) şi de 54% pentru materialul cu dimensiuni cuprinse între 6,3 şi 10 mm (proba 3), ultima valoare stabilită pentru un debit specific de aer de 0,4 $m^3/m^2 \cdot s$. Aceste ultime rezultate, explicabile prin conţinutul redus de sulf al materialului, pot fi îmbunătăţite prin stabilirea unor condiţii de operare specifice, justificabile numai în cazul în care ponderea sortului de minereu amintit în scăzământul din Călimani se dovedeşte a fi majoritară.

**Tabelul 1**

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A MINEREULUI DIN CLASA d < 7 mm

| Minereu | Rămas pe sită, %, cu dimensiunea ochiurilor | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6,3 mm | 5 mm | 4 mm | 3,5 mm | 2,5 mm | d < 2,5 mm |
| Silicios | 3,4 | 40,9 | 25,3 | 14,8 | 13,7 | 1,9 |
| Andezitic | 2,6 | 35,7 | 20,0 | 16,6 | 22,1 | 3,0 |
| Amestec | 3,6 | 25,6 | 24,4 | 17,4 | 25,5 | 3,5 |

**Tabelul 2**

CONCENTRAŢIA ÎN SULF A DIFERITELOR SORTURI DE MINEREU

| Nr. probă | Minereu | Granulometrie, mm | Conţinut de sulf, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Silicios | 6,3 < d < 10 | 31,4 |
| 2 | Silicios | d < 7 | 30,6 |
| 3 | Andezitic | 6,3 < d < 10 | 16,8 |
| 4 | Andezitic | d < 7 | 16,5 |
| 5 | Amestec | 6,3 < d < 10 | 34,6 |
| 6 | Amestec | d < 7 | 32,4 |

**Tabelul 3**

REZULTATELE OBŢINUTE LA ARDEREA ÎN STRAT MOBIL A MINEREULUI DE SULF (PROBA 6)

| Debit aer, l/h | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 |
|---|---|---|---|---|---|
| Randament, % | 61,2 | 83,2 | 95,1 | 83,3 | 78,5 |
| Concentraţia $SO_2$, % | 16,3 | 16,5 | 15,2 | 11,0 | 8,6 |

(PROBA 5)

| Debit aer, l/h | 5500 | 6000 | 6500 | 7000 | 8000 |
|---|---|---|---|---|---|
| Randament, % | 90,9 | 93,3 | 98,6 | 73 | 68,7 |
| Concentrația $SO_2$, % | 15,9 | 14,9 | 14,6 | - | - |

(PROBA 2)

(PROBA 4)

| Debit aer, l/h | 4500 | 5250 | 2500 | 3500 | 4000 |
|---|---|---|---|---|---|
| Randament, % | 94 | 91 | 54,4 | 58 | 55,2 |
| Concentrația $SO_2$, % | 15,1 | 12,5 | - | - | - |

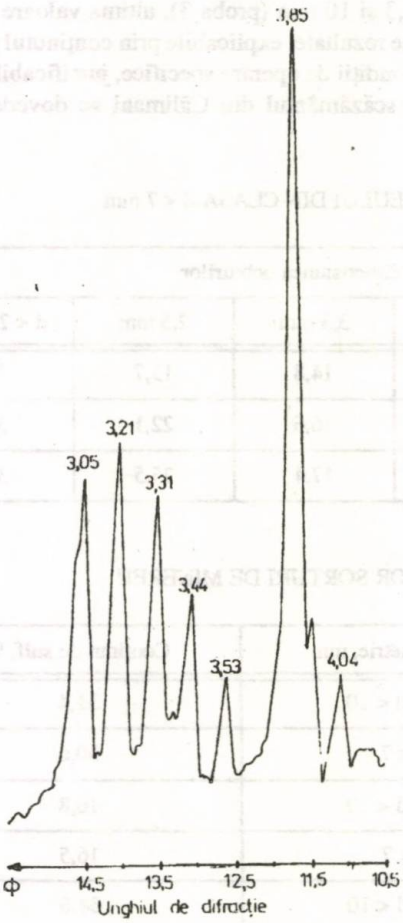



Fig.2. Difractograma sulfului nativ

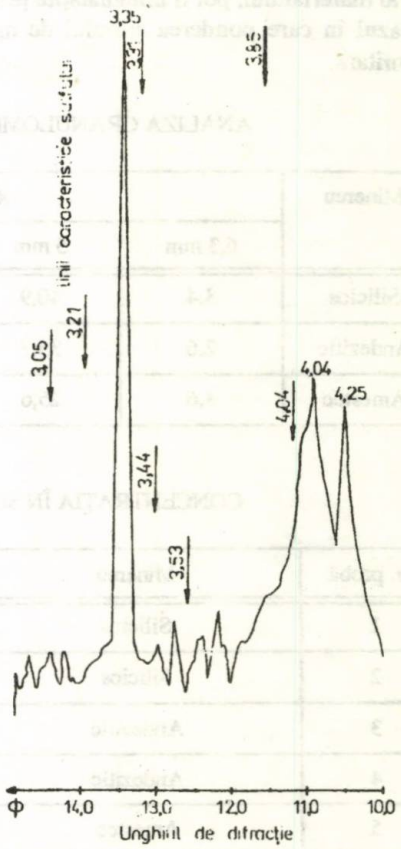



Fig. 3 Difractograma cenușii rezultate din reactorul cu strat mobil

Analiza prin metoda difractometrică cu raze X a sterilului de natură și granulometrie diferită nu a pus în evidență existența sulfului, indiferent de condițiile de operare (în limitele de precizie ale metodei), ceea ce conduce la un randament de extracție a sulfului din minereu de practic 100%. În sprijinul acestei afirmații se prezintă comparativ, în figurile 2 și 3, difractogramele pentru sulful pur și o probă medie de steril rezultat la arderea în strat mobil a minereului. Analiza de difracție cu raze X a probei de sulf evidențiază principalele linii caracteristice ale acestei substanțe. Datele înregistrate arată un sulf bine cristalizat, cu dezvoltare cristalină de-a lungul liniei, corespunzătoare parametrului reticular $d$ = 3,85 Å.

Absenţa sulfului din steril este dovedită de difractograma din figura 3, în care imaginea de difracţie a razelor X arată doar liniile principale ce caracterizează componenta oxidică a acestuia, reaspectiv α - cuarţul şi α - cristobalitul.

Linia corespunzătoare valorii $d$=3,35 Å se suprapune peste linia $d$=3,31 din spectrul sulfului, dar nu se poate atribui acestuia ca urmare a faptului că liniile cu valorile $I/I_o$mai mari decât cea corespunzătoare sulfului nu se găsesc în spectru; în acelaşi timp pentru cuarţ se regăsesc şi celelalte linii caracteristice.

Datorită condiţiilor specifice, în care are loc arderea în stratul mobil,antrenarea de steril de către gazele de ardere este mai redusă comparativ atât cu varianta arderii concentratelor în strat fluidizat - antrenat, cât şi cu varianta arderii minereului în strat fluidizat. O evaluare globală, pentru întreaga gamă de debite de aer utilizate în acest studiu, a condus la un procent de sub 10% steril antrenat pentru minereul andezitic şi amestecul andezitic-silicios şi ceva mai mare pentru minereul silicios. S-a constatat că există varietăţi diferite de minereu silicios constând fie din aglomerate de praf silicios, al căror liant este sulful, fie din impregnanţii cu sulf ale rocii silicioase poroase, ceea ce conduce la ponderi diferite ale procentului de steril antrenat. În cazul impregnaţiilor de sulf particulele de minereu îşi păstrează dimensiunile în timpul arderii. Antrenarea redusă de praf elimină pericolul înfundării traseelor de gaze şi diminuează sensibil eroziunea sistemelor de desprăfuire şi a utilajelor de recuperare a căldurii din gaze.

Din punct de vedere termic arderea în strat mobil este în întregime un proces autoterm. Această caracteristică este asigurată de posibilitatea recuperării integrale a căldurii de reacţie în acelaşi utilaj prin preîncălzirea aerului primar de către steril, asigurându-se astfel şi în cazul materialelor cu conţinut redus de substanţă utilă temperatura minimă de aprindere a sulfului.

Temperatura gazelor de ardere realizată în cadrul experimentărilor s-a dovedit că depinde atât de caracteristicile minereului, şi în special de conţinutul acestuia în sulf, cât şi de condiţiile de operare. Astfel, pentru amestecul de minereu andezitic şi silicios de granulaţie mai mică de 7 mm, pentru un randament de ardere de 93% gazele de ardere au avut temperatura de 850°C pentru coloana neizolată termic, în timp ce pentru coloana izolată şi un randament de 92% temperatura gazelor a atins valori de 950-1000°C. În general, pentru minereurile cu conţinut ridicat de sulf, în domeniul randamentelor maxime menţionate temperatura gazelor s-a situat în domeniul 800 - 1000°C, valoare considerabil mai ridicată decât în cazul arderii concentratelor de sulf în strat fluidizat-antrenat (chiar la valorile maxime ale randamentului de ardere), ca efect al debitului de aer redus necesar procesului în strat mobil. Arderea minereului andezitic nu a permis obţinerea decât a unor temperaturi ale gazelor de 350 - 400°C, ca efect direct al conţinutului redus de sulf al acestui material.

Productivitatea instalaţiei de ardere în strat mobil, realizată în condiţiile instalaţiei pilot de laborator, a fost de 16,9 t sulf/$m^2$ zi pentru minereul cu 34,6% sulf.

## Concluzii

În lucrare se propune şi se verifică, la scara unei instalaţii micropilot, o variantă de valorificare a minereului de sulf din Călimani prin arderea în strat mobil.

Rezultatele confirmă soluţiile constructive şi de operare testate prin randamentele obţinute (în special pentru minereul cu circa 30% sulf), productivitatea, autotermicitatea, economia de energie, antrenarea redusă de steril în gaze, temperatura ridicată a acestora, exploatarea uşoară şi adaptabilitatea sporită a procedeului în prelucrarea unor minereuri cu conţinut variabil de sulf, asigurând extragerea înaintată a componentei utile.

## Bibliografie

1. FLOAREA,O. şi DIMA,R., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.3-4,1992, p.132
2. FLOAREA,O. şi DIMA,R., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.7,1992, p.382
3. FLOAREA,O. şi DIMA,R., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.9, 1992, p.561
4. FLOAREA,O. şi DIMA,R., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.11-12, 1992, p.726

Intrat în redacţie : 11 XII 1992

GHEORGHIŢA JINESCU
DANIELA LAVRIC
MARILENA CRIVINEANU

# Studiu experimental privind transferul termic într-un schimbător de căldură de mare compactitate

C.Z.: 536. 27

*The paper presents the liquid-liquid thermal transfer in a highly compact heat exchanger. The heat exchanger used, having the inlet-outlet compartments made up of stainless steel and the plates of aluminium, makes possible to recover the heat, in laminar regime, at low power levels (low driving power). Based on the data got in an experimental set-up, an equation was proposed, its coefficients being determined by multiple linear regression ($Nu=aRe^mPr^n$). The values got for the transfer coefficients recommend this type of heat exchanger for all fields where heat must be taken over at a low energy consumption for fluids pumping, the temperature differences between the hot and cold fluid being small.*

Dezvoltarea sistemelor termice cu performanţe ridicate (energetica nucleră, tehnică spaţială, industria chimică şi petrochimică, necesitatea prevenirii poluării termice a mediului) a dus la realizarea de utilaje de transfer termic de mare compactitate, ca urmare a necesităţii intensificării proceselor de transfer.

Intensificarea proceselor de transfer este un termen folosit pentru a descrie strategia reducerii dimensiunilor geometrice ale utilajelor necesare pentru realizarea unui anumit obiectiv de producţie, având drept scop reducerea costurilor; aceasta se poate realiza atât prin micşorarea volumului echipamentelor (utilajelor), cât şi prin realizarea mai multor funcţiuni într-un singur utilaj.

Performanţa termică a unui utilaj este specificată prin coeficientul parţial de transfer termic (Nu), care depinde atât de condiţiile hidrodinamice (Re), cât şi de natura (proprietăţile) fluidului de lucru (prin criteriul Prandtl).

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda} = \frac{\alpha \Delta T}{\lambda \frac{\Delta T}{L}} \qquad (1)$$

Deoarece exprimă raportul dintre fluxul termic, $\alpha \Delta T$, şi ceea ce se transferă conductiv pe lungimea caracteristică aleasă, $L$, numărul Nusselt poate fi privit ca un factor de eficacitate [1]. Deci, numere Nusselt mari nu implică neapărat performanţe termice bune dacă sunt asociate cu dimensiuni caracteristice mari; de aceea, spaţiile înguste de curgere apar ca atractive atunci când nu ridică probleme practice deosebite. Se pot compara performanţele curgerii turbulente la curgerea complet dezvoltată între plăci paralele şi netede cu cele ale curgerii laminare în acelaşi caz.

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, ing. DANIELA LAVRIC şi ing. MARILENA CRIVINEANU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Transferul termic este dat de relaţiile:

- pentru curgerea turbulentă [2]:

$$Nu = 0{,}023\,\mathrm{Re}^{0,8}\,\mathrm{Pr}^{0,4} \tag{2}$$

- pentru curgerea laminară, la temperatură constantă a peretelui [2]:

$$Nu = 7{,}6 \tag{3}$$

unde diametrul hidraulic, $d_{ech}$, este considerat lungimea caracteristică ($d_{ech} = 2b$).

Presupunând că valorile coeficienţilor parţiali de transfer ai fluidelor de lucru sunt egale, atunci, capacitatea de transfer termic a unei matrice de volum dat este proporţională cu k a (k fiind egal cu $\alpha/2$). Din ecuaţia (2) rezultă că modalitatea de a obţine unităţi mici (datorită realizării de coeficienţi de transfer termic mari) este operarea la viteze mari ale fluidului; în acest caz, căderea de presiune corespunzătoare este şi ea foarte mare, ceea ce limitează vitezele ce pot fi folosite.

Considerând drept criteriu de performanţă raportul dintre fluxul termic transferat şi disiparea puterii fluidului, $\frac{k\Delta T}{\tau w}$, se poate arăta că valorile acestuia sunt mai bune în cazul curgerii laminare prin matrice fine decât la curgerea turbulentă printr-o matrice de dimensiuni mari [1].

Efortul de forfecare, $\tau$, pentru o placă netedă este dat de relaţia Blasius, pentru $Re \in [3.10^3, 10^5]$ [3]:

$$\frac{\tau}{\rho w^2} = 0{,}04 \cdot Re^{-0{,}25} \tag{4}$$

iar pentru curgerea laminară:

$$\tau = \frac{6w\eta}{b_L} \tag{5}$$

Într-o unitate cu plăci, suprafaţa specifică, $a$, depinde de distanţa dintre plăci, $b$, şi de grosimea acestora, $\delta$. Considerând un caz arbitrar, în care grosimea plăcii este jumătate din distanţa dintre ele, $b$, atunci:

$$a = \frac{2}{3}b \tag{6}$$

Se obţin astfel relaţiile:

- pentru curgerea turbulentă:

$$(ka)_T = 1{,}3\times10^{-2}\lambda\left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{0,8} Pr^{0,4}\left(\frac{w_T^{0,8}}{b_T^{1,2}}\right) \tag{7}$$

$$\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_T = 0{,}575\frac{Re^{1,05}Pr^{0,4}\Delta T}{\rho w_T^3 d_{ech}} = 0{,}575\frac{Pr^{0,4}\Delta T}{\eta w_T^2} \tag{8}$$

- pentru curgerea laminară:

$$(ka)_L = 2{,}533\frac{\lambda}{b_L^2} \tag{9}$$

$$\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_L = 0{,}63\frac{\Delta T}{\eta}\frac{1}{w_L^2} \tag{10}$$

Comparând performanţele corespunzătoare curgerii laminare într-o matrice fină cu cele realizate la curgerea turbulentă într-una de dimensiuni mari, se obţine:

$$\frac{(ka)_L}{(ka)_T} = 1{,}95\times10^2\left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{0,8} Pr^{-0,4}\left(\frac{b_T^{1,2}}{b_L^2 w_T^{0,8}}\right) \tag{11}$$

respectiv:

$$\frac{\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_L}{\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_T} = 1,1 Pr^{-0,4}\left(\frac{w_T}{w_L}\right)^2 \quad (12)$$

Dacă se consideră curgerea apei în regim laminar într-un sistem cu dimensiuni mici ($b_L = 0,5\ 10^{-3}$ m, $w_L = 0,5$ m/s, Re = 500) şi în regim turbulent într-unul cu dimensiuni mari ($b_T = 2,5\ 10^{-2}$ m, $w_T = 5$ m/s, $Re = 2,5\ 10^5$) valorile corespunzătoare criteriilor considerate vor fi:

$$\frac{(ka)_L}{(ka)_T} = 18 \quad (13)$$

respectiv:

$$\frac{\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_L}{\left(\frac{k\Delta T}{\tau w}\right)_T} = 50 \quad (14)$$

Concluzia care se impune este că aparatele de transfer termic cu plăci, de mici dimensiuni, care să fie operate în regim laminar sunt de preferat şi din punct de vedere al compactităţii (suprafaţă specifică mare) şi din punct de vedere al criteriilor analizate, celor de dimensiuni mari, operate în regim turbulent. În plus, raportul dintre efortul de forfecare la suprafaţă în cazul curgerii laminare şi cel la curgerea turbulentă (raport ce ar putea constitui baza unei comparaţii privind comportarea la murdărire) fiind supraunitar, ar putea face ca unităţile, în care curgerea este laminară, să fie mai rezistente la murdărire [1]. Consideraţiile de mai sus au dus la realizarea unor schimbătoare de căldură de dimensiuni mici, ale căror performanţe termice s-au dovedit remarcabile (coeficienţi de transfer termic de ordinul a 7 MW $m^{-3}K^{-1}$ [1] )când s-a lucrat cu viteze de până la 1,3 m/s), respectiv de 300 MW $m^{-3}K^{-1}$ într-un schimbător de căldură cu volumul de 1 $cm^3$ al cărui dezavantaj a fost pierderea de presiune foarte mare de - ordinul a 4 bari, [4] a cărei realizare practică a necesitat prelucrări de finețe (tehnica foto-etching [1], respectiv prelucrări de mare precizie cu microdiamante [4]).

Autorii acestei lucrări au realizat un schimbător de căldură cu plăci plane, de dimensiuni mici, cu curgere în curent încrucişat, care a fost operat în regim laminar, obţinându-se rezulate satisfăcătoare.

**Instalaţia experimentală**

Instalaţia experimentală folosită, prezentată în figura 1, are drept componentă principală schimbătorul de căldură cu plăci, cu curgere în curent încrucişat.

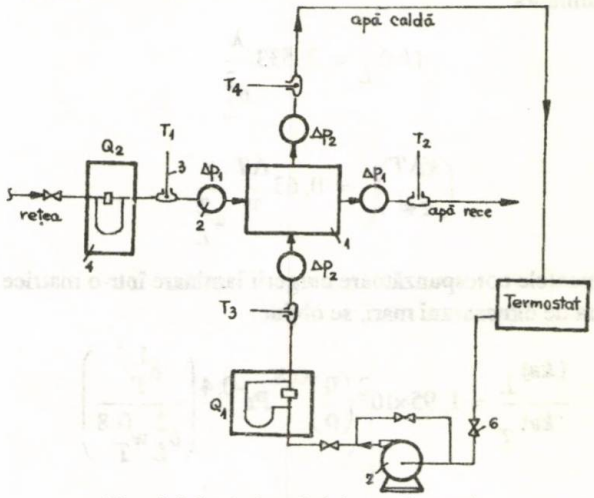



Fig.. 1 Schema instalaţiei experimentale

Schimbătorul (fig. 2) este alcătuit din plăci din aluminiu, cu dimensiunile de 150 x 150 x 1,5 mm strânse între două plăci de capăt din inox, sistemul de prindere fiind realizat astfel încât să poată permite modificarea numărului de plăci. Între plăcile schimbătorului au fost montate garnituri de cauciuc care au un dublu rol:

- de a etanșa spațiile de curgere ale celor două fluide;
- de a menține distanța dintre plăci la 0,8 mm.

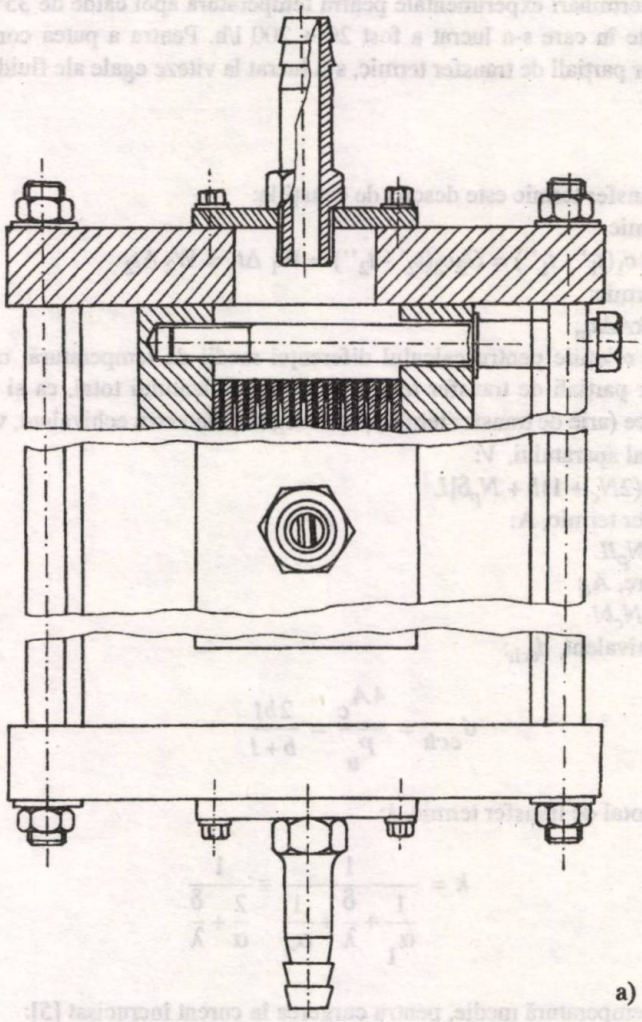
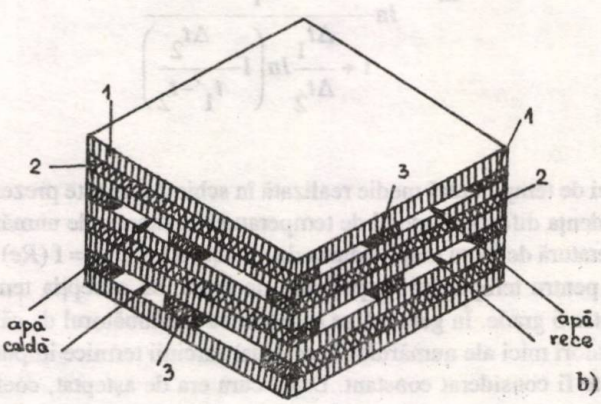



Fig. 2. Schimbătorul de căldură cu plăci: *a* - desen de ansamblu; *b* - modul de aranjare a plăcilor



În scopul micşorării pierderilor de căldură către mediul exterior spaţiile de curgere au fost astfel aranjate, încât la extremităţile pachetului de plăci să curgă fluid rece. Fluidele de lucru au fost apa caldă (termostatată) şi apa rece; toate determinările experimentale au fost efectuate la regim staţionar, constatându-se inerţia termică mică a aparatului. Pentru a verifica eficacitatea schimbătorului realizat şi posibilitatea de a fi folosit în cazurile în care energia trebuie recuperată la nivele termice scăzute, s-a lucrat la o diferenţă dintre temperaturile de intrare ale celor două medii de 4 grade (24°C apa rece, 28°C apa caldă); au mai fost făcute determinări experimentale pentru temperatura apei calde de 35°C, 45°C şi peste 50°C, iar domeniul de debite în care s-a lucrat a fost 20 ÷ 200 l/h. Pentru a putea considera valabilă ipoteza egalităţii coeficienţilor parţiali de transfer termic, s-a lucrat la viteze egale ale fluidelor.

**Rezultate şi discuţii**

Procesul de transfer termic este descris de ecuaţiile:

- de bilanţ termic:

$$Q = G_1 c_1 (t_1' - t_1'') = G_2 c_2 (t_2' - t_2'') = W_1 \Delta t_1 = W_2 \Delta t_2 \quad (15)$$

- de transfer termic:

$$Q = kA\Delta t_m \quad (16)$$

completate cu relaţiile pentru calculul diferenţei medii de temperatură, cu cele criteriale pentru calculul coeficienţilor parţiali de transfer termic şi ale coeficientului total, ca şi cu cele pentru calculul elementelor geometrice (arie de transfer termic şi de curgere, diametru echivalent, volum al aparatului etc):

- volumul util al aparatului, $V$:

$$V = [(2N_c + 1)b + N_p\delta]L^2 \quad (17)$$

- aria de transfer termic, A:

$$A = N_p lL \quad (18)$$

- aria de curgere, $A_c$:

$$A_c = N_c bl \quad (19)$$

- diametrul echivalent, $d_{ech}$:

$$d_{ech} = \frac{4A_c}{P_u} = \frac{2bl}{b+l} \quad (20)$$

- coeficientul total de transfer termic, $k$:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \cong \frac{1}{\frac{2}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda}} \quad (21)$$

- diferenţa de temperatură medie, pentru curgerea în curent încrucişat [5]:

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1}{ln\frac{1}{1 + \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} ln\left(1 - \frac{\Delta t_2}{t_1' - t_2}\right)}} \quad (22)$$

Variaţia diferenţei de temperatură medie realizată în schimbător este prezentată în figura 3 (a,b,c,d).

Analizând dependenţa diferenţei medii de temperatură în funcţie de numărul Reynolds, se constată că la cea mai mică temperatură de lucru amplitudinea de variaţie a lui $\Delta t_m = f(Re)$ este redusă (3,5 ÷ 5,5 K), fapt care se menţine şi pentru temperaturi superioare de lucru, cu excepţia temperaturii de 45°C, când ecartul este de aproximativ 6 grade. În general, se constată că schimbătorul de căldură realizat a făcut faţă încă de la debite mici (valori mici ale numărului Reynolds) sarcinii termice impuse şi că, în limita erorilor experimentale, $\Delta t_m$ poate fi considerat constant. După cum era de aşteptat, coeficientul total de transfer termic raportat la aria de transfer, $k$ creşte cu numărul Reynolds, indiferent de temperatura de lucru (fig. 4).

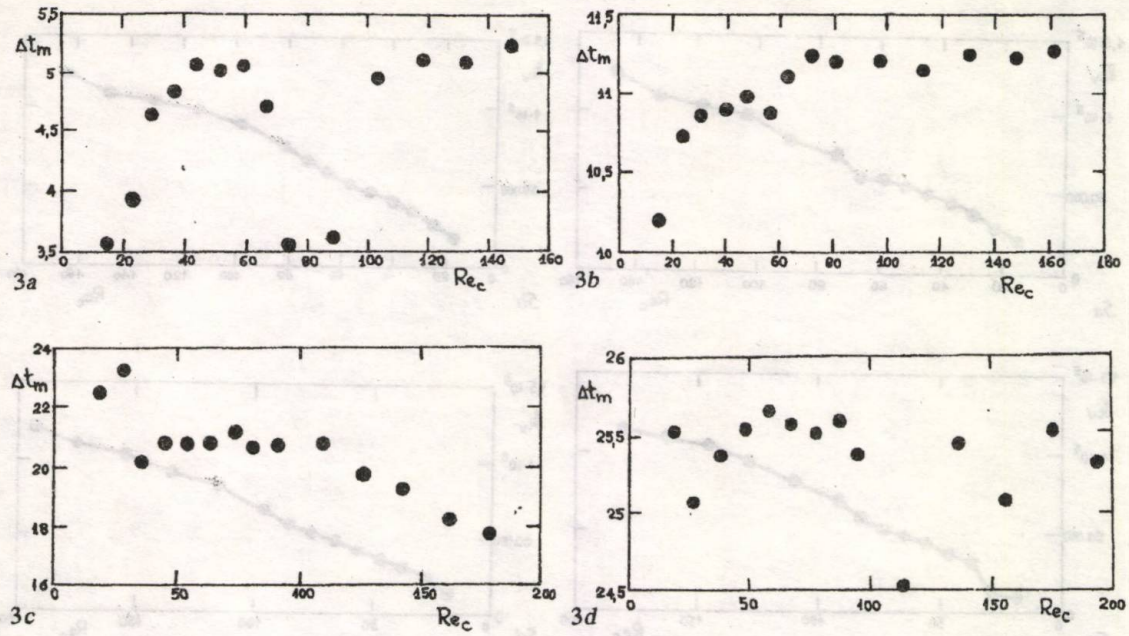



Fig. 3. Variația diferenței de temperatură medie în schimbător:
*a* - $t_1'$ = 28°C; *b* - $t_1'$ = 35°C; *c* - $t_1'$ = 45°C; *d* - $t_1'$ = 50°C

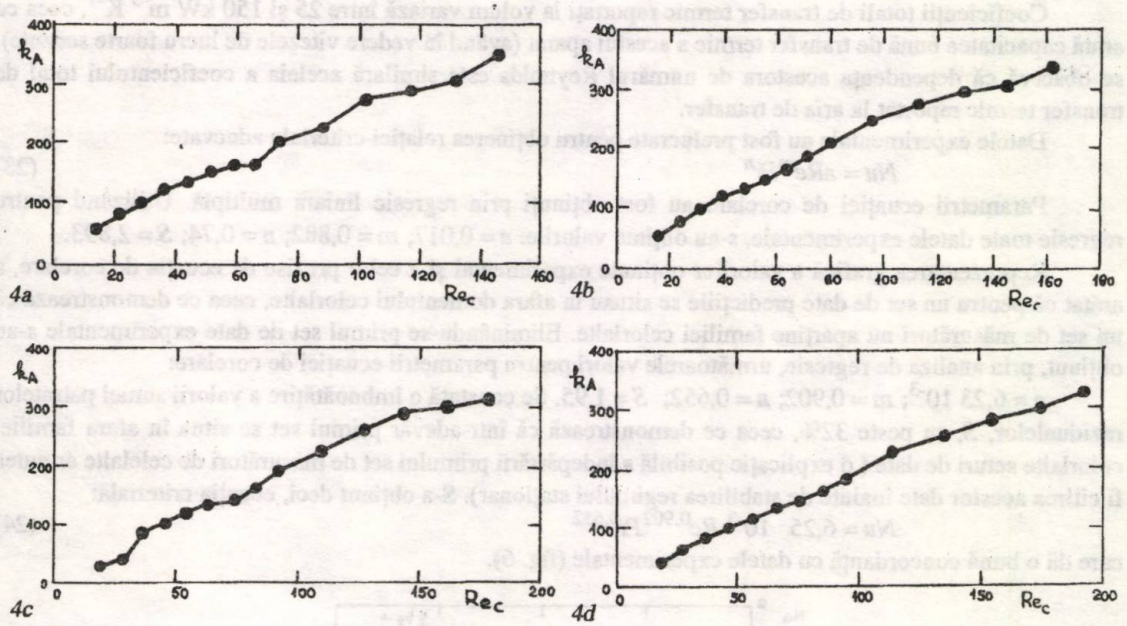



Fig. 4. Variația coeficientului total de transfer termic raportat la suprafața de transfer:
*a* - $t_1'$ = 28°C; *b* - $t_1'$ = 35°C; *c* - $t_1'$ = 45°C; *d* - $t_1'$ = 50°C

Se poate considera că prima parte a câmpului experimental variația este liniară, observându-se că spre numere Reynolds mai mari, curba tinde să se aplatizeze. Aceasta demonstrează că în cazul numerelor Reynolds mari se tinde către utilizarea integrală a forței motoare a procesului de transfer termic. Se constată că influența temperaturii de lucru asupra coeficientului total de transfer termic este destul de mică, valorile obținute fiind sensibil apropiate. Având în vedere domeniul vitezei de lucru (valoarea maximă a fost de 0,075 m/s) valorile realizate pentru coeficientul total de transfer termic pot fi considerate satisfăcătoare.

Datorită tendinței și cerinței de compactizare a aparatelor, un criteriu de apreciere a performanței acestora poate fi considerat coeficientul total de transfer termic raportat la volumul utilajului ($k_V = Q/V\Delta t_m$), (fig. 5).

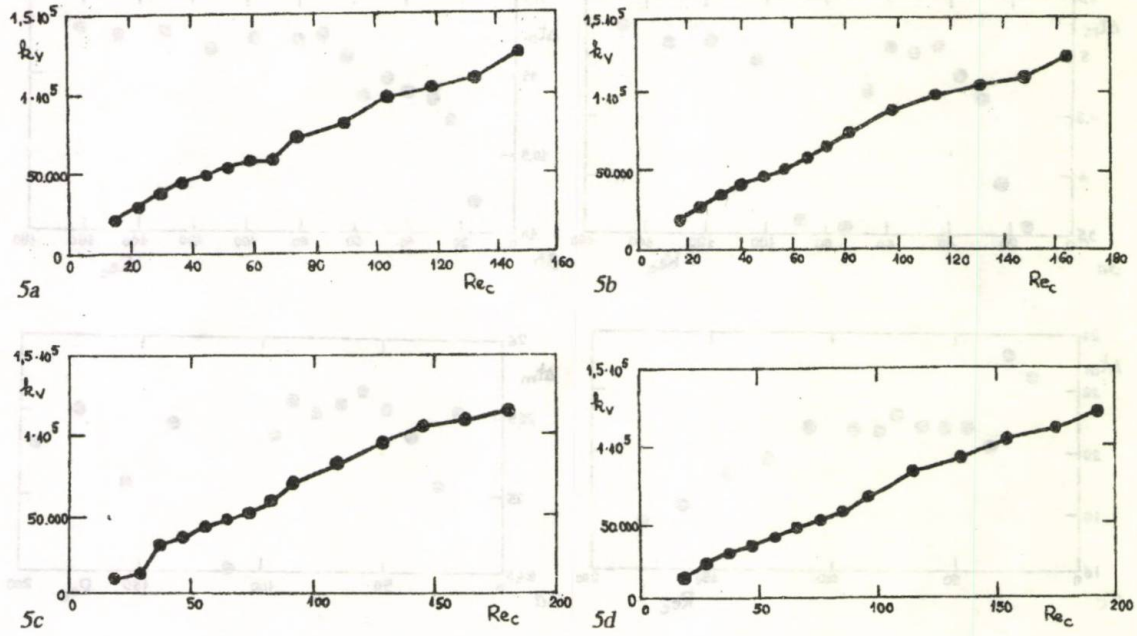



Fig. 5. Variația coeficientului total de transfer termic raportat la volumul cu numărul Reynolds:
$a$ - $t_1'$ = 28°C; $b$ - $t_1'$ = 35°C; $c$ - $t_1'$ = 45°C; $d$ - $t_1'$ = 50°C

Coeficienții totali de transfer termic raportați la volum variază între 25 și 150 kW $m^{-3}$ $K^{-1}$, ceea ce arată capacitatea bună de transfer termic a acestui aparat (având în vedere vitezele de lucru foarte scăzute): se observă că dependența acestora de numărul Reynolds este similară aceleia a coeficientului total de transfer termic raportat la aria de transfer.

Datele experimentale au fost prelucrate pentru obținerea relației criteriale adecvate:

$$Nu = aRe^m Pr^n \tag{23}$$

Parametrii ecuației de corelare au fost obținuți prin regresie liniară multiplă. Utilizând pentru regresie toate datele experimentale, s-au obținut valorile: $a = 0{,}017$; $m = 0{,}882$; $n = 0{,}74$; $S = 2{,}893$.

Reprezentarea grafică a valorilor obținute experimental și a celor prezise de ecuația de corelare, a arătat că pentru un set de date predicțiile se situau în afara domeniului celorlalte, ceea ce demonstrează că un set de măsurători nu aparține familiei celorlalte. Eliminându-se primul set de date experimentale s-au obținut, prin analiza de regresie, următoarele valori pentru parametrii ecuației de corelare:

$a = 6{,}25\ 10^{-3}$; $m = 0{,}902$; $n = 0{,}652$; $S = 1{,}95$. Se constată o îmbunătățire a valorii sumei pătratelor rezidualelor, $S$, cu peste 32%, ceea ce demonstrează că într-adevăr primul set se situa în afara familiei celorlalte seturi de date ( o explicație posibilă a îndepărtării primului set de măsurători de celelalte ar putea fi citirea acestor date înainte de stabilirea regimului staționar). S-a obținut deci, ecuația criterială:

$$Nu = 6{,}25 \cdot 10^{-3}\, Re^{0{,}902} Pr^{0{,}652} \tag{24}$$

care dă o bună concordanță cu datele experimentale (fig. 6).

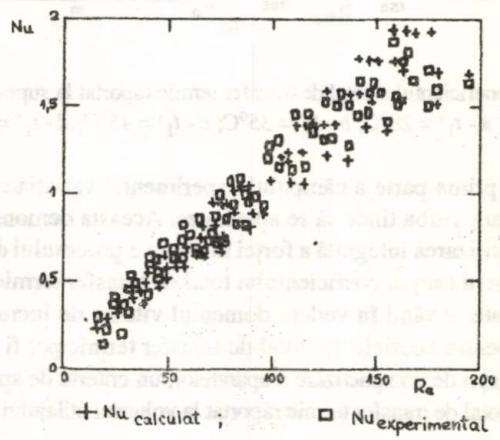



Fig. 6. Variația $Nu_{exp}$ și $Nu_{calc}$ cu numărul Reynolds

## Concluzii

A fost realizată o instalaţie pentru studiul transferului termic într-un schimbător de căldură de mare compactitate, cu plăci cu circulaţie în curent încrucişat, care a fost testată pentru a constata inerţia termică a schimbătorului de căldură, ca şi capacitatea acestuia de a recupera căldură la nivele energetice scăzute (debite de lucru mici, diferenţă mică între temperaturile de intrare ale fluidelor de lucru). Au fost determinaţi coeficienţii totali de transfer termic raportaţi la suprafaţă, respectiv la volumul aparatului, obţinându-se valori bune ale acestor mărimi, având în vedere domeniul vitezelor fluidelor (maxim 0,075 m/s). S-a constatat că, în limita erorilor experimentale, diferenţa medie de temperatură poate fi considerată constantă şi că de la valori ale numărului Reynolds mai mari de 150 tendinţa coeficientului total de transfer termic este de a se aplatiza (se tinde către utilizarea integrală a forţei motoare a procesului de transfer). Analiza de regresie a condus la obţinerea unor relaţii criteriale, care aproximează satisfăcător datele experimentale.

## Notaţii

$a$ - suprafaţă specifică, $m^2/m^3$;
$b$ - distanţa dintre plăci, m;
$c$ - căldură specifică, J/kg K;
$d$ - diametru, m;
$G$ - debit masic, kg/s;
$k$ - coeficient total de transfer termic raportat la suprafaţă, $W\ m^{-2}K^{-1}$;
$l$ - lăţimea efectivă a plăcii, m;
$L$ - lungimea caracteristică (în ec. (1)), sau lungimea plăcii, m;
$m$ - parametru în ecuaţia (23);
$n$ - parametru în ecuaţia (23);
$Nc$ - număr canale de curgere pentru fluidul cald;
$Np$ -număr de plăci;
$Nu$ - numărul Nusselt ($Nu = \alpha L/\lambda$);
$Pr$ - numărul Prandtl ($Pr = \eta c/\lambda$);
$Q$ - debit de căldură. W;
$Re$ - numărul Reynolds ($Re = wL/\nu$);
$S$ - suma pătratelor rezidualelor model/experiment;
$t$ - temperatură;
$w$ - viteză, m/s;
$W$ - echivalent termic ($W = G\,c$), W/K;
$\alpha$ - coeficient parţial de transfer termic, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$;
$\Delta$ - diferenţă;
$\delta$ - grosimea plăcii, m;
$\eta$ - viscozitate dinamică, Pas;
$\lambda$ - conductivitatea termică, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$;
$\nu$ - viscozitatea cinematică, $m^2/s$
$\tau$ - efort de forfecare, $N\ m^{-2}$.

## Indici

1 - fluid cald;
2 - fluid rece;
ech - echivalent;
$L$ - laminar;
$m$ - mediu
$T$ - turbulent
‘ - intrare;
“ - ieşire.

## Bibliografie


1. CROSS, W. T. şi RAMSHAW, C., Chem Eng Res Des, **64**, July 1986
2. WOLF H. - Heat Transfer, Harper & Row, Publishers, New York, 1983
3. COULSON J.M. şi RICHARDSON, J. F., Chemical Engineering , **I**, Pergamon, London, 1954
3. SHUBERT, K., BIER, W., LINDER, G. şi SEIDEL, D., Chemie Ingenieur Technik, **61**, nr. 1-13, 1989
5. DOBRINESCU, D., Procese de transfer termic şi utilaje specifice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983


Intrat în redacţie: 10 XI 1993

MARIA PLENICEANU

# Noi electrozi cu membrană lichidă pentru dozarea potenţiometrică a cuprului

C.Z.: 546. 56:545. 37

*There were realized two liquid -membrane electrodes using the simple complex as well as the mixed complex of copper with quinoxaline -2,3 - dithiol. There were determined the primary and secondary characteristics of these electrodes as well as the selectivity constants for their practical use to potentiometrically dose copper. There were brought into relief the advantages of using mixed complex as electroactive species in realizing ion-selective electrodes.*

Literatura de specialitate semnalează în ultimii ani realizări importante în domeniul potenţiometriei analitice bazată pe utilizarea electrozilor ion - selectivi [1-13].

Într-o serie de lucrări anterioare [10-21] s-a prezentat posibilitatea obţinerii de electrozi $Cu^{2+}$, selectivi cu membrană lichidă pe bază de combinaţii complexe ale cuprului, care au proprietatea de a se extrage într-un solvent organic nemiscibil cu apa.

Datorită utilizărilor largi, de care se bucură aceşti electrozi şi posibilităţii de a realiza cu aceştia metode de analiză cu un înalt grad de selectivitate, lucrarea de faţă prezintă realizarea şi caracteristicile primare şi secundare a doi electrozi, cu membrană lichidă, pentru dozarea ionilor de $Cu^{2+}$ în soluţie apoasă atât prin potenţiometrie directă, cât şi prin titrare potenţiometrică cu EDTA.

Răspunsul acestor electrozi la concentraţia ionilor de $Cu^{2+}$ în soluţie, a fost atribuit în mod formal unui proces de schimb al ionilor de $Cu^{2+}$ între o soluţie apoasă de analizat şi soluţia membranei în nitrobenzen. Sistemul este considerat la echilibru când potenţialele electrochimice ale ionilor de $Cu^{2+}$ sunt egale în cele două faze, iar prezenţa cuprului în faza apoasă nu afectează activitatea acestor ioni în faza organică, care constituie membrana electrozilor.

Pe baza acestei ipoteze de natură termodinamică, s-a dedus expresia potenţialului de membrană:

$$E = E^{o} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{Cu^{2+}} \qquad (1)$$

în care $a_{Cu^{2+}}$ reprezintă activitatea ionilor $Cu^{2+}$ în soluţia apoasă. Ipoteza menţionată nu ţine cont de mecanismul de funcţionare al electrozilor, aceştia având însă un răspuns nernstian, aşa cum arată expresia (1), au fost utilizaţi cu succes pentru elaborarea de metode potenţiometrice de determinare a cuprului. S-a dovedit astfel posibilitatea utilizării complecşilor, simplu şi mixt ai Cu(II), pentru obţinerea de membrane selective pentru ionii de cupru.

Prof. dr. chim. MARIA PLENICEANU, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe.

**Partea experimentală**

Au fost obținuți și caracterizați doi electrozi cu membrană lichidă, noi, $Cu^{2+}$ - selectivi, utilizând un electrod a cărei construcție a fost descrisă anterior [9].

Substanțele active ale căror soluții în nitrobenzen au constituit membranele pe suport de grafit, au fost următoarele combinații complexe:

Electrodul 1: $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu\ (chinoxalin\text{-}2,3\text{-}ditiol)_2]$;

Electrodul 2: $[Cu(NH_3)_2(chinoxalin\text{-}2,3\text{-}ditiol)]$.

Se poate observa că electrodul 1 utilizează ca substanță activă un complex simplu Cu-ditiol, care se extrage în nitrobenzen sub formă de pereche de ioni cu cationul *n*-tetrabutilamoniu, iar electrodul 2 utilizează complexul mixt Cu-amoniac-ditiol, solubil în nitrobenzen.

Acești doi electrozi au fost studiați din punct de vedere al sensibilității și selectivității în raport cu cationii $Cu^{2+}$, stabilindu-se că ei urmează o relație de tip (1), între limite de concentrație indicate în tabelul 1.

În același tabel sunt trecute și constantele de selectivitate în raport cu câțiva cationi, care însoțesc frecvent ionii de cupru. De asemenea în tabelul 1 sunt date pentru comparație și valorile referitoare la electrozii $Cu^{2+}$ - selectivi studiați anterior [10], indicați în tabel prin "Electrodul 3" și "Electrodul 4".

Structurile chimice ale membranelor $Cu^{2+}$ - selective, pentru electrozii 3 și 4, sunt următoarele:

Electrodul 3: $[(C_2H_5)_4N]_2$ [Cu(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$_2$];

Electrodul 4: $[Cu(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$]$.

Mărimile prezentate în tabelul 1 sunt rezultatul determinărilor efectuate la 25°C și o tărie ionică a soluțiilor de 0,4 asigurată cu $KNO_3$, deoarece ionii de $K^+$ și $NO_3^-$ nu influențează potențialul de electrod și la *p*H = 4,2 realizat cu soluție tampon de $CH_3COOH$ 0,2 M + $CH_3COONa$ 0,2 M [22]. Domeniul de *p*H, în care ionul $H^+$ nu interferează semnificativ, este cuprins între 2,5 și 8. Determinările potențialelor de electrod au fost efectuate în raport cu un electrod saturat de calomel, măsurătorile având o precizie de ± 0,5 mV.

Constantele de selectivitate în raport cu cationii indicați în tabelul 1 au fost determinate prin metoda Srinivasan și Rechnitz [23] și verificate prin metoda Nikolsky - Eisenman [24-26].

Datele experimentale prezentate în tabelul 1, dovedesc că, în comparație cu electrozii pe bază de complecși simpli, electrozii $Cu^{2+}$ -selectivi pe bază de complecși micști, prezintă o extindere a domeniului de răspuns liniar și o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenți. În toate cazurile răspunsul electrozilor este nernstian de 29 mV la 25°C.

În tabelul 2 sunt prezentate tensiunile electromotoare ale celulelor electrochimice de tipul:

| Fir de oțel inoxidabil | Membrană pe suport de grafit | Soluție apoasă de analizat ($Cu^{2+}$) | KCl saturat | Electrod de (2) calomel |
|---|---|---|---|---|

realizate cu electrozii $Cu^{2+}$ -selectivi 1 și 2.

Caracteristicile de răspuns ale electrozilor $Cu^{2+}$ - selectivi s-au evaluat introducând electrozii în soluții de concentrații diferite de $CuSO_4$, de obicei de 10 ori mai mari și înregistrând valorile potențialelor în funcție de timp. Timpii de răspuns ai electrozilor în soluții diluate ($10^{-4}$ - $10^{-6}$ M) au fost de aproximativ 2 min, iar în soluții mai concentrate ($10^{-1}$-$10^{-3}$M), potențialul de membrană atinge o valoare de echilibru în câteva secunde.

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE ELECTROZILOR $Cu^{2+}$-SELECTIVI LA 25°C, TĂRIE IONICĂ CONSTANTĂ $\mu$= 0,4($KNO_3$) ȘI *p*H = 4,2

| Electrod $Cu^{2+}$-selectiv | $\frac{\Delta E}{\Delta \lg c}$, mV | Domeniul de răspuns liniar, M | Constantele de selectivitate în raport cu cationii | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Fe^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Co^{2+}$ |
| 1 | 29 | $10^{-1}$-$10^{-5}$ | $6{,}06 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}18 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}37 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 29 | $10^{-1}$-$10^{-6}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 29 | $10^{-1}$-$5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 29 | $10^{-1}$-$10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ |

Reproductibilitatea măsurătorilor de potențial s-a testat în domeniul de concentrații $10^{-1}$-$10^{-5}$M $CuSO_4$ cu electrodul 1 și în domeniul $10^{-1}$-$10^{-6}$M $CuSO_4$ cu electrodul 2 ($\mu$ = 0,4 realizat cu $KNO_3$) într-un interval de 3-5 săptămâni, observându-se că potențialele nu se modifică decât cu ± 2 mV, respectiv ± 3 mV, panta electrozilor rămânând aceeași.

**Aplicații analitice**

Electrozii $Cu^{2+}$ -selectivi obținuți au fost folosiți la determinarea concentrației ionilor de cupru în soluții apoase atât prin potențiometrie directă, cât și prin titrare potențiometrică cu EDTA.

Pentru dozarea potențiometrică directă se folosește fie o curbă de calibrare, care se obține prin variația potențialului de electrod $Cu^{2+}$ -selectiv nr. 1, respectiv nr. 2, în funcție de -1g[$Cu^{2+}$], în raport cu E.S.C. la 25°C și $\mu$ = 0,4 ($KNO_3$), pe baza datelor prezentate în tabelul 2, fie se calibrează direct scala cu panta de 29 mV a unui pX-metru.

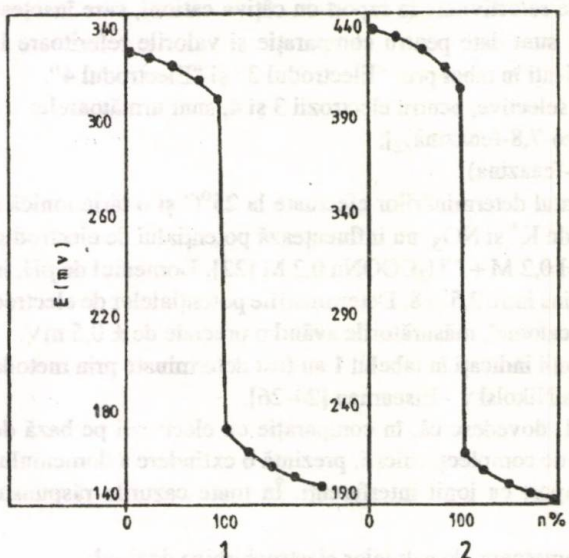



Fig. 1 Curbele de titrare potențiometrică ale ionului $Cu^{2+}$ cu EDTA folosind electrozi $Cu^{2+}$ -selectivi pe bază de complex simplu și mixt, cu membrană de:
1. $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu(chinoxalin\text{-}2,3\text{-}ditiol)_2$
2. $[Cu(NH_3)_2(chinoxalin\text{-}2,3\text{-}ditiol)]$

În acest scop se folosesc soluții titrate de $CuSO_4$, de preferință $10^{-3}$M. Principiul calibrării este același ca în cazul determinărilor potențiometrice de pH cu electrodul de sticlă [22]. Concentrația limită de $Cu^{2+}$, care se poate determina prin potențiometrie directă, este de $1.10^{-5}$ ioni-gram/l cu electrodul 1 și de $1.10^{-6}$ ioni-gram/l cu electrodul 2

Electrozii membrană $Cu^{2+}$-selectivi s-au utilizat cu rezultate bune la titrarea potențiometrică de complexare a ionilor de $Cu^{2+}$ cu EDTA. În figura 1 se prezintă curbele de titrare potențiometrică a unei soluții apoase de $CuSO_4$ (20 $cm^3$ $CuSO_4$ $10^{-3}$M) cu soluții apoase de EDTA ($10^{-2}$M). Pentru electrodul 1, care are la bază un complex simplu, se constată un salt de potențial de 141,5 mV (curba 1 din figura 1), iar pentru electrodul 2 pe bază de complex mixt un salt de potențial mult mai mare, și anume de 192,5 mV (curba 2 din figura 1)

**Tabelul 2**

VALORILE T.E.M. ALE CELULELOR DE TIP (2) LA 25°C ȘI TĂRIE IONICĂ $\mu$ = 0,4 ($KNO_3$)

| Electrodul 1 | | Electrodul 2 | |
|---|---|---|---|
| Concentrația de $Cu^{2+}$, M | E, mV | Concentrația de$Cu^{2+}$, M | E, mV |
| $10^{-1}$ | 312 | $10^{-1}$ | 394,5 |
| $10^{-2}$ | 283 | $10^{-2}$ | 365,5 |
| $10^{-3}$ | 254,5 | $10^{-3}$ | 336,5 |
| $10^{-4}$ | 226 | $10^{-4}$ | 307,5 |
| $10^{-5}$ | 199,5 | $10^{-5}$ | 278,5 |
| $10^{-6}$ | 188 | $10^{-6}$ | 255,5 |

Din analiza curbelor de titrare prezentate rezultă că electrodul 2 este indicat pentru titrări din soluţii mai diluate, diluţiile putând coborî până la $10^{-5}$M.

Complexul simplu de cupru cu chinoxalin-2,3-ditiol a fost sintetizat după indicaţiile din literatură cu privire la complecşii ditiolilor cu cationii metalelor [27-30].

Complexul mixt al cuprului cu chinoxalin-2,3-ditiol şi amoniac a fost sintetizat după procedeul indicat de Maria Pleniceanu [31].

Determinarea structurii şi a proprietăţilor complecşilor simplu şi mixt ai ionului Cu(II) cu chinoxalin-2,3-ditiol a fost făcută pe baza corelării datelor din analiza chimică elementară, din determinări de punct de topire şi respectiv de conductibilitate electrică molară, analiza spectrelor în domeniile ultraviolet, vizibil şi infraroşu, precum şi din spectrele de rezonanţă electronică de spin.

## Concluzii

Au fost obţinuţi doi electrozi cu membrană lichidă selectivi pentru ionul de $Cu^{2+}$, ale căror membrane sunt constituite din soluţii în nitrobenzen ale unor complecşi, simplu şi mixt, ai cuprului cu chinoxalin-2,3-ditiol, pe suport de grafit. Electrozii realizaţi prezintă un răspuns cationic cu o pantă de 29 mV la 25°C într-un domeniu de concentraţie cuprins între $10^{-1}$-$10^{-5}$M pentru cel obţinut din complexul simplu, respectiv între $10^{-1}$-$10^{-6}$M pentru cel obţinut din complexul mixt.

Electrodul cu membrană de complex mixt prezintă o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi şi un salt de potenţial al curbei de titrare mult mai mare, fiind astfel indicat pentru determinarea concentraţiei ionilor de $Cu^{2+}$ din soluţii mai diluate, respectiv din apele industriale.

## Bibliografie


1. BUCK, R. P., Analyst. Chem., **45**, 1974, p. 28
2. PUNGOR, E. şi TOTH, K., Kem. Kozlem. **39**, 1973, p.1
3. CAMMANER, K., Das Arbeiten mit Ione - selecktive Electroden, Ed. Springer, Berlin, 1975
4. LUCA, C. şi SEMENESCU, G., Rev. Chim., (Bucureşti), **26**, 1975, p. 946
5. LUCA, C., SEMENESCU, G. şi NEDEA, C., Rev., Chim. (Bucureşti), **25**, 1974, p. 1015
6. POPA, Gr., LUCA, C. şi BÎRSAN, G., Rev. Chim., (Bucureşti) , **25**, 1974, p. 748
7. HOPÎRTEAN, E., VERES, E. şi LITEANU, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **26**, 1975, p. 167
8. BAIULESCU, G., COŞOFREŢ, V. şi CRISTESCU, C., Rev. Chim.,(Bucureşti), **26**, 1975, p. 429
9. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim., (Bucureşti), **27**, 1976, p. 1088
10. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim., (Bucureşti), **43**, 1992, p. 64
11. PLENICEANU, M., MUREŞAN, N., MUREŞAN, V. şi LUCA, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **43**, 1992, p. 282
12. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Lucrările celui de al III-lea Congres Naţional de Chimie, **3**, 1988, p. 1034
13. LUCA, C. şi PLENICEANU, M., Lucrările I-ului Congres Naţional de Chimie, Partea I-a, 1978, p. 188
14. RŮZICKA, J. şi TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **47**, 1969, p. 475
15. RŮZICKA, J. şi TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346
16. RŮZICKA, J. şi TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 1
17. BURDIN, A., MESPLEDE, J. şi PORTHAULT, M., C.R. Acad. Sci. Ser. C, **276**, 1973, p. 65
18. BAIULESCU, G. şi COŞOFREŢ, V., Rev. Chim., (Bucureşti), **26**, 1975, p. 1051
19. BAIULESCU, G. şi COŞOFREŢ, V., Rev. Chim., (Bucureşti), **27**, 1976, p. 158
20. COŞOFREŢ, V.,Rev. Chim., (Bucureşti), **27**, 1976, p. 240
21 NEGOIU, D., IONESCU, M. şi CRISTESCU, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **32**, 1981, p. 67
22. LUCA, C., *p*H-ul şi aplicaţiile lui, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973
23. SRINIVASAN, K. şi RECHNITZ, G.A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203
24. NICOLSKY, B. P., Zhur. Fiz. Kim., **10**, 1973, p. 495
25. NICOLSKY, B. P., Acta Physicochim, URSS, **7**, 1937, p. 597
26. CONTI, F. şi EISENMAN, G., Biophys. J., **6**, 1966, p. 227
27. MORRISON, C.D. şi FURST, A., J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 470
28. THERIOT, L. J., GANGULI, K. K., KAVARNOS, S. şi BERNAL, I., J. Inorg. Nuclear Chem., **31**, 1969, p. 3133
29. SCHRAUZER, G.N. şi MAYWEG, V. P., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 3221
30. GRAY, H. B., WILLIAMS, R. şi BERNAL, I., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 3596
31. PLENICEANU, M., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Bucureşti, 1986


Intrat în redacţie: 28 VI 1993

CONSTANTIN MĂRUŢOIU
RODICA CONSTANTINESCU
FLORENŢA DOGAR

# Caracterizarea silicagelului chimic legat pe bază de $R-NH_2$ utilizat în cromatografia pe strat subţire

C.Z.: 661. 183. 7

*The paper presents the method for obtaining the R silicagel, chemically modified based on β-aminoethyl-γ-aminopropyltrimetoxysilane, as well as its characterization as stationary phase in thin layer chromatography.*

Silicagelul a fost şi rămâne în continuare cel mai utilizat adsorbent în cromatografia de lichide datorită comportării amfotere, în ceea ce priveşte proprietăţile hidrofil-lipofile [1]. Măsurători ale adsorbţiei apei şi ale unor vapori de solvenţi organici au relevat că silicagelul cu pori până la 150Å are un caracter hidrofil/lipofil egal, în timp ce silicagelul cu pori de dimensiuni mai mari duce la predominarea comportării lipofile.

Grupările silanolice Si-OH imprimă silicagelului proprietăţi hidrofile, pe când cele siloxanice - Si-O-Si - asigură caracterul lipofil. Afinitatea către cele două tipuri de grupări din reţea depinde de polaritatea eluentului folosit şi determină natura legăturilor, care se formează [2-3].

Modificarea chimică a suprafeţei porilor depinde de eliminarea grupărilor silanolice, în sensul obţinerii unor grupări siloxanice de tipul - Si-0-Si-, la care se leagă imdiat (prin intermediul legăturilor Si-C) resturi alifatice sau aromatice.

Fazele staţionare cu suprafaţă modificată chimic se obţin prin două metode:

- policondensarea hidrolitică a compusului organic la suprafaţă în acelaşi timp cu obţinerea adsorbentului;
- modificarea chimică a suprafeţei sorbentului ca produs finit.

Metoda de policondensare este simplă, dar este limitată de faptul că fazele staţionare obţinute cu ajutorul acestei metode nu sunt reproductibile [4]. La sinteza sorbenţilor modificaţi chimic se foloseşte, de preferinţă, cea de a doua metodă şi anume modificarea chimică a suprafeţei sorbentului ca produs finit.

În funcţie de modul în care se acţionează asupra fazei staţionare iniţiale, această metodă se poate împărţi în:

- sinteza prin acţiunea directă a reactivului asupra suportului anorganic [5-6];
- sinteza prin activarea chimică a suprafeţei sorbentului cu reactivi obişnuiţi [7];
- sinteza prin reacţii superficiale cu suportul [8];
- sinteza prin polimerizare la suprafaţa sorbentului [9].

În cele ce urmează se prezintă sinteza şi caracterizarea unei noi faze staţionare chimic legată pe bază de N-2(aminoetil)-3-(trimetilsilil)-propilamină ($R-NH_2$).

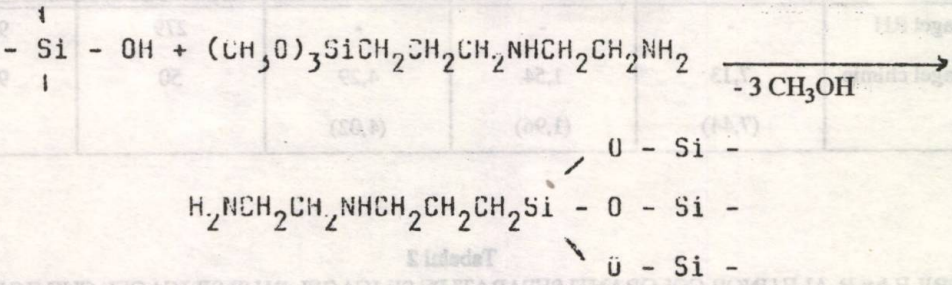
Caracterizarea silicagelului chimic legat obţinut s-a făcut cu ajutorul analizei elementare, gradului de alb, suprafeţei specifice, grad de acoperire, spectroscopie IR, comportare cromatografică.

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, chim. RODICA CONSTANTINESCU şi chim. FLORENŢA DOGAR, Institutul de Chimie Cluj-Napoca

## Partea experimentală

*Sinteza fazei chimic legate*

Sinteza fazei staţionare chimic legate are loc în mediu de xilen la 60° timp de 4h între silicagel RH (Institutul de Chimie Cluj-Napoca) şi **N-2(aminoetil)-3-(trimetioxilsilil)**-propilamină(Fluka). Produsul obţinut conform ecuaţiei de mai jos, se filtrează şi se spală cu xilen, clorură de metilen şi eter etilic anhidru şi se usucă în vid.




Produsul a fost supus analizei elementare.

Gradul de alb. Pentru determinarea gradului de alb al silicagelului chimic legat s-a utilizat un leucometru de tip „Specord 2V" folosind ca etalon o placă de MgO cu gradul de alb 97% pentru $\lambda$ = 502nm.

Determinare de suprafaţă specifică. Suprafaţa specifică a silicagelului Rh de la care s-a pornit şi a silicagelului chimic legat a fost determinată cu ajutorul metodei BET, prin absorbţie de kripton la temperatura azotului lichid.

Spectroscopie IR. Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru NICOLET FT 205, pe probe în KBr în domeniul 500-4000 $cm^{-1}$.

Gradul de acoperire. Gradul de acoperire a fost calculat după următoarea formulă:

$$\alpha = \frac{10^6 C}{(1200N - C.M)\,S} \qquad (\mu\,molm^{-2}) \qquad [10]$$

unde:

*C* reprezintă carbon determinat, %;

*N* - numărul total de atomi de carbon din ligand;

*M* - masa moleculară relativă a unităţii de ligand;

*S* - suprafaţa specifică, $m^2/g$.

Separări cromatografice. Testarea silicagelului chimic legat pe bază de R-$NH_2$ ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire s-a realizat prin separarea unui amestec de coloranţi. În acest sens s-a ales următorul amestec: rodamină B, rodamină 6G, galben de dimetil, albastrul de bromtimol, galben de Sudan, Sudan III şi Sudan II.

Plăcile au fost preparate prin omogenizarea pulberii de silicagel RH, respectiv silicagel chimic legat, cu o soluţie alcoolică de 5% liant organic timp de 5 min, după care pasta obţinută a fost depusă pe plăci de sticlă într-un strat de 0,3 mm. Probele au fost aplicate cu micropipete Brand, în volume de 5µl/spot, din soluţii etalon. Plăcile au fost developate în cameră cromatografică N-saturată, utilizându-se ca fază mobilă amestecurile: benzen-acetat de metil (60:40 v/v), clorură de metilen-acetat de dimetil (60:40 v/v).

## Rezultate şi discuţii

Silicagelul chimic legat pe bază de N-2(aminoetil)-3-(trimetilsilil) propil-amină a fost supus analizei elementare şi unor măsurători fizice. Date privind analiza chimică a silicagelului chimic legat pe bază de R-$NH_2$, unele proprietăţi texturale şi fizice: suprafaţă specifică şi grad de alb sunt trecute în tabelul 1.

Spectrele IR cu transformată Fourier a silicagelului RH şi a silicagelului chimic legat sunt redate în figura 1.

Se constată că banda corespunzătoare grupării silanol de la ~ 3500 $cm^{-1}$ din silicagelul RH dispare în spectrul silicagelului chimic legat. În domeniul 2900-3200 $cm^{-1}$ în spectrul silicagelului chimic legat apare banda corespunzătoare vibraţiei C-H. Aceste diferenţe clare demonstrează prezenţa silicagelului chimic legat.

**Tabelul 1**

ANALIZA ELEMENTARĂ, SUPRAFAȚA SPECIFICĂ, GRAD DE ALB ALE SILICAGELULUI RH ȘI SILICAGELULUI CHIMIC LEGAT

| Probă | Analiza elementară, % calculat (găsit) | | | Suprafața specifică, | Grad de alb, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | N | $m^2/g$ | |
| Silicagel RH | - | - | - | 279 | 91,25 |
| Silicagel chimic | 7,13 | 1,54 | 4,29 | 50 | 91,80 |
| legat | (7,44) | (1,96) | (4,02) | | |

**Tabelul 2**

VALORILE $h \times R_f$ ALE UNOR COLORANȚI SEPARAȚI PE SILICAGEL RH ȘI SILICAGEL CHIMIC LEGAT PE BAZĂ R-$NH_2$

| Denumirea coloranților | $h \times R_f$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | benzen-acetat de metil (60:40, v/v) | | clorură de metilen-acetat de metil (60:40, v/v) | |
| | RH | R-$NH_2$ | RH | R-$NH_2$ |
| Rodamină B | 12 | 75 | 7 | 90 |
| Rodamină 6G | 0 | 32 | 0 | 62 |
| Galben de dimetil | 70 | 80 | 80 | 92 |
| Albastru de bromtimol | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Galben de Sudan | 72 | 83 | 77 | 80 |
| Sudan III | 71 | 84 | 76 | 80 |
| Sudan II | 70 | 86 | 77 | 81 |

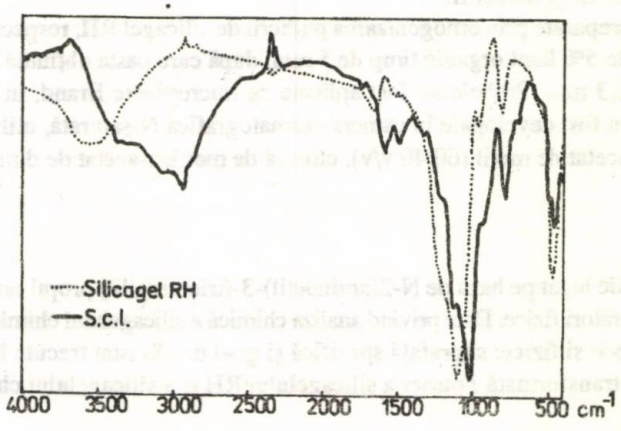



Fig.1. Spectrul IR al silicagelului RH și silicagel chimic legat

Din examinarea datelor din tabelul 1, se constată o bună concordanță între valorile calculate și cele găsite privind analiza elementară. Se constată că prin modificare chimică gradul de alb nu se modifică, iar suprafața specifică se micșorează.

Gradul de acoperire calculat este de 5,2μmol $m^{-2}$, această valoare fiind în acord cu cele descrise în literatură [5,10,11], privind rolul grupelor funcționale în sinteza compușilor chimici legați.

Rezultatele obținute la separarea unor coloranți sunt prezentate în tabelul 2.

Examinarea valorilor $h$ x $R_f$ scoate în evidență o modificare netă a acestor valori în cazul coloranților rodamină B și rodamină 6G pentru silicagelul chimic legat, o creștere destul de mare 12-7,5; 0-32 pentru prima fază mobilă respectiv 7-90; 0-62 pentru a doua fază mobilă.

În concluzie, din analiza datelor rezultă că silicagelul chimic legat pe bază de N-2 (aminoetil)-3-(trimetilsilil) propilamină, (R-$NH_2$) poate fi utilizat ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire.

**Bibliografie**


1. HALPAAP, H., J.Chromatogr., **78**, 1973, p.68
2. HALPAAP, H., și RIPPHANU, J., Zlatkis A, și Kaiser R. (ed), „HPTLC-High-Performance Thin Layer Chromatography" Elsevier, Amsterdam, cap. 6, 1977.
3. TOUCHSTONE, J.C., și SHERMA, J., Techniques and Applications of Thin-Layer Chromatography, John Wiley & Sons, New York, 1985
4. UNGER, K.K., și NYAMAN, D., Chromatographia, **7**, 1974, p.63
5. UNGER, K.K., BECKER, N. și ROUMELIOTIS, O., J.Chromatogr., **125**, 1976, p.115
6. ABEL, W., POLARD, F.H., UDEN, P.C. și NICKLESS, G., J. Chromatogr., **22**, 1966, p.23
7. GEISS, F., Fundamentals of Thin-Layer Chromatography (Planar Chromatography), Dr. Alfred Müthing Verlag Heidelberg, 1987
8. LISICHKIN, G.V., KUDRIATEV, G.V. și NESTERENKO, P.N., Zh.Anal.Khim., **38**, 1983, p.1684
9. HAUCK, H.E., MACK, M., și JOST, W., Chromatogr. Sci., **55**, 1991, p.87
10. MEIOUET, F., FELIX, G., TAIBI, H., HOMMEL, H. și LEGRAND, A.P., Chromatographia, **31**, 1991, p.335
11. PESEK J. și CASH T., Chromatographia, **27**, 1989, p.559


Intrat în redacție: 11. X. 1993

ANDREI F. DĂNEŢ
MIHAELA CHEREGI

# Aplicaţii ale analizei prin injectare în flux la controlul "on-line" al unor procese industriale

C.Z.: 681. 3:543

*The paper is describing a review of the present stage of flow injection applications to "on-line" control of industrial processes. The features, operational modes, advantages and applications of FIA to "on-line" control of industrial processes are discussed.*

Analiza prin injectare în flux (abreviat FIA, de la iniţialele denumirii în limba engleză) constituie de fapt o nouă metodologie analitică şi a fost iniţiată în anul 1975 de către Ruzicka şi Hansen [1] şi independent de aceştia de către Stewart şi colaboratorii [2].

După o scurtă perioadă de dezvoltare latentă, până aproximativ în anul 1980, această tehnică a cunoscut o dezvoltare deosebită, numărul articolelor ştiinţifice cu tematică FIA, publicate până în prezent, fiind de peste 4000. De asemenea au fost publicate mai multe monografii [3-6], precum şi numeroase articole de sinteză[7-20] dintre care am citat numai o parte.

În acest articol se prezintă stadiul actual al aplicării FIA la controlul unor procese industriale, referindu-ne inclusiv la anumite caracteristici ale aparaturii folosite, precum şi la tehnicile de lucru utilizate. Principiile metodei FIA, precum şi aplicaţiile acesteia în diferite alte domenii pot fi găsite în monografiile sau articolele de sinteză publicate [3-20] inclusiv în limba română[6,19,20].

Aplicarea FIA la controlul "on-line" al unor procese industriale este încă la început. FIA este însă o tehnică cu mari perspective pentru efectuarea unor analize industriale în soluţie (pe cale umedă). Este o tehnică computerizată, care poate executa analize scumpe, ce durează mult timp, într-un timp foarte scurt, "on-line" şi din acest motiv este foarte adecvată pentru controlul unor procese industriale.

Introducerea relativ lentă a analizoarelor FIA, precum şi al altor analizoare bazate pe folosirea unor metode chimice de analiză pentru controlul "on-line" al unor procese industriale se poate explica prin caracteristicile deosebite şi fiabilitatea înaltă pe care trebuie să le aibă aceste analizoare.

## Caracteristici ale aplicării FIA pentru controlul "on-line" al unor procese industriale

Marea majoritate a tehnicilor FIA folosite în laborator pot fi adaptate la controlul "on-line" al unor procese industriale. De mare importanţă este luarea probelor, deoarece de foarte multe ori lichidele analizate nu sunt omogene. FIA nu îmbunătăţeşte posibilităţile de luare a probelor, în cazul unui anumit sistem analitic. Totuşi datorită numărului mare de date, pe care îl poate furniza, permite o mai mare încredere din punct de vedere statistic în datele obţinute.

Conf.dr.ANDREI F.DĂNEŢ şi chim.MIHAELA CHEREGI, Universitatea Bucureşti.
Facultatea de Chimie

Aparatura folosită pentru controlul "on-line" al unor procese industriale trebuie să fie mult mai robustă decât cea utilizată într-un laborator. Este necesar ca aceasta să poată funcţiona într-un mediu neprotejat, deseori ostil, perioade mari de timp fără a fi supravegheată. Foarte des în probele industriale analizate sunt particule în suspensie, care ar înfunda foarte uşor tuburile cu diametrul mic ($\phi$ = 0,5 mm) folosite în construcţia aparatelor FIA de laborator. Problema poate fi rezolvată fie prin filtrarea "in-line" a probelor, fie prin folosirea unor tuburi cu diametrul mai mare ($\phi$ =2,0 mm). Se preferă cea de a doua variantă, deoarece în primul caz este necesară schimbarea periodică a filtrelor. Materialele din care sunt fabricate tuburile sunt în special teflonul şi oţelul inoxidabil. Drept sistem de pompare se foloseşte de obicei presiunea unui gaz şi pompele peristaltice. Injectarea probelor se face cu valve de injectare asemănătoare cu cele utilizate în HPLC sau pe cale hidrodinamică. Practic, orice tip de detector în flux poate fi utilizat în dispozitivele FIA folosite la controlul unor procese industriale.

Tehnicile FIA folosite în analiza industrială au la bază, în multe cazuri, modificarea matricei chimice a probelor analizate. Modificarea matricei se poate face prin trecerea analitului în alt mediu, prin diluarea sau prin ajustarea matricei. Trecerea analitului în alt mediu este cea mai utilizată metodă de modificare a matricei probelor analizate şi are drept scop mărirea selectivităţii şi în anumite cazuri a sensibilităţii determinărilor. Se poate face prin extracţie cu solvenţi, difuzia gazelor prin membrane, prin dializă etc. Parametrii legaţi de matricea chimică a probelor, ce trebuie luaţi în considerare, sunt: tăria ionică, indicele de refracţie, *p*H-ul, viscozitatea etc.

Diluarea probelor, care este frecvent necesară în analiza industrială, este de obicei făcută prin luarea probei din zona dispersată sau prin despicarea zonei[21]. Ajustarea matricei este necesară atunci când se utilizează anumite tipuri de detectori. La aplicarea FIA pentru controlul unor procese biotehnologice se utilizează frecvent tehnici de conversie "in-line" bazate pe folosirea unor microreactori enzimatici.

**Moduri de operare FIA pentru controlul "on-line" al unor procese industriale**

Controlul continuu al unor procese industriale, utilizând tehnica FIA, poate fi efectuat fie prin injectarea probelor, fie prin injectarea reactivului (sau al reactivilor).

Prima variantă este tehnica FIA de bază. Proba de analizat este aspirată continuu din fluxul tehnologic şi la anumite intervale de timp este injectată în fluxul transportor al canalului FIA. Sistemul este mai întâi calibrat, utilizând una sau mai multe soluţii standard de concentraţie cunoscută, iar în continuare se face controlul procesului industrial prin analiza la intervale bine definite de timp ale unor probe prelevate din proces. Funcţionarea corectă a dispozitivului FIA este verificată prin analiza din când în când a unor soluţii etalon.

A doua variantă constă în injectarea reactivului. Soluţia probei este pompată continuu prin dispozitivul FIA, iar la anumite intervale de timp se injectează soluţia de reactiv. Această metodă prezintă avantajul că permite realizarea unor importante economii de reactiv. Pe de altă parte însă, la aplicarea acestei metode, detectorul nu mai este spălat continuu de fluxul transportor şi el poate fi contaminat de componenţii probei, funcţionarea sa fiind perturbată.

În general procesele, ce sunt controlate, pot fi clasificate în microprocese şi macroprocese. Microprocesele au loc în spaţiul unui laborator, iar macroprocesele sunt cele efectuate pe o scară mare, industrială, într-o atmosferă neprotejată, deseori ostilă. Pentru controlul continuu al microproceselor se pot adapta dispozitive FIA de laborator, dar pentru controlul "on-line" al macroproceselor sunt necesare dispozitive FIA mult mai robuste de preferinţă cu o construcţie simplificată.

În construcţia de dispozitive FIA pentru controlul "on-line" al unor procese industriale, rezultate deosebite au fost obţinute de firma FIAtron Process Systems (Oconomowoc, Wisconsin, U.S.A.).

În figura 1 se prezintă schematic modul de operare al unui analizor FIAtron de proces, folosit la analiza unor materii prime.

În figura 2 se prezintă modul de operare al unui analizor FIAtron de proces, ce funcţionează în sistem feedback.

Prin utilizarea sistemului de analiză FIAtron, prezentat în figura 1, materiile prime, ce sunt introduse într-un proces industrial, sunt analizate cvasi-continuu, procesul respectiv fiind alimentat numai cu materii prime cu calităţi corespunzătoare.

Prin utilizarea sistemului de control în buclă închisă, prezentat în figura 2, se poate îmbunătăţi substanţial calitatea produselor obţinute, însoţită de o reducere a costurilor de producţie.

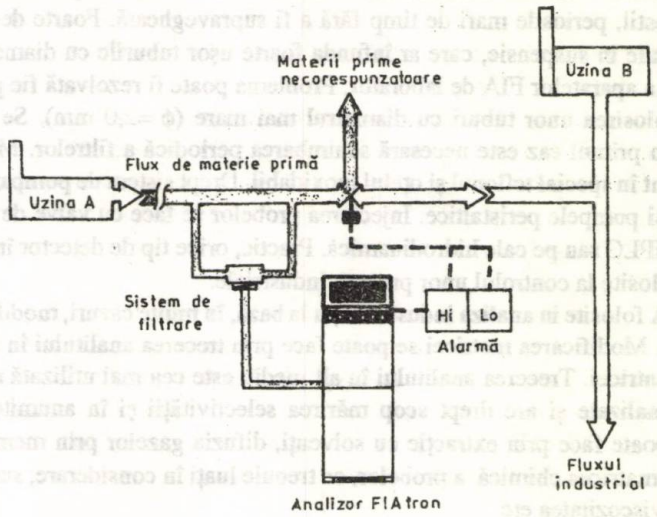



Fig.1.Schema de montare a unui analizor FIAtron folosit la analiza materiilor prime

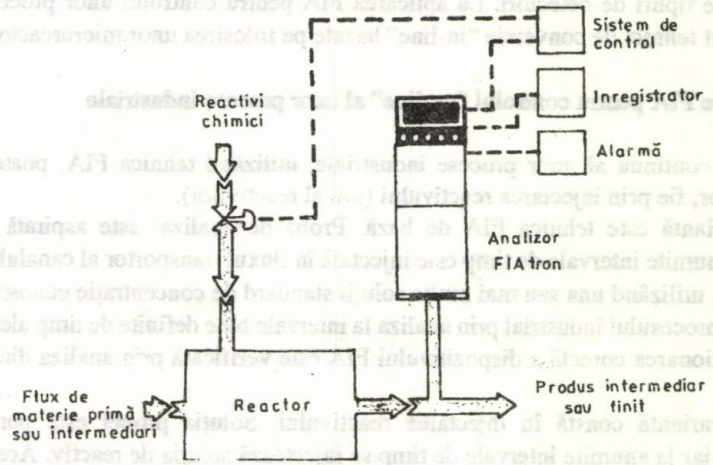



Fig.2. Schema de montare a unui analizor FIAtron folosit la controlul în sistem feedback a unui proces industrial

## Avantajele aplicării FIA la controlul"on-line" al unor procese industriale

Printre avantajele utilizării FIA la controlul "on-line" al unor procese industriale se menţionează posibilitatea schimbării rapide a metodelor de analiză, obţinerea datelor analitice în timp real, obţinerea unui mare număr de date şi posibilităţile de modificare ale matricei chimice a probelor analizate.

Obţinerea în timp real sau aproape real a datelor este un factor esenţial pentru un sistem de control eficient. De asemenea posibilităţile de modificare ale matricei chimice a probelor analizate constituie un factor foarte important pentru controlul unor procese industriale. Aceasta deoarece probele analizate prezintă frecvent o matrice, ce nu permite aplicarea directă a unei metode de analiză.

Analizoarele FIA pot fi utilizate pentru automatizarea metodelor de analiză existente sau pentru o îmbunătăţire a acestora. Reproductibilitatea determinărilor este excelentă, în special datorită eliminării intervenţiei umane şi în mare măsură a erorilor întâmplătoare.

Sistemele de analiză FIA sunt închise, fiind astfel adecvate pentru analiza unor probe volatile sau toxice şi oferă avantajul eliminării sau cel puţin al reducerii expunerii personalului uman. Echipamentul utilizat este simplu, robust şi ieftin. Calibrarea este uşor de efectuat, linia de bază fiind trasată continuu, iar detectorul curăţat continuu de fluxul transportor. Sistemele de control bazate pe tehnica FIA pot fi uşor automatizate.

**Aplicaţii ale FIA pentru controlul unor procese industriale**

Controlul unor procese industriale reprezintă un domeniu de maxim interes pentru chimiştii analişti de astăzi. Cu toate avantajele deosebite pe care le prezintă tehnica FIA pentru controlul "on-line" al unor procese industriale numărul de aplicaţii descrise până în prezent este surprinzător de mic. Acest lucru poate fi explicat, cel puţin parţial, prin problemele asociate proiectării şi construcţiei unui sistem adecvat de luare şi condiţionare a probelor. În ultimii ani mai multe firme au construit şi livrează aparatură FIA pentru controlul unor procese insustriale, dintre care se remarcă firma FIAtron (menţionată anterior) şi firma Eppendorf-Nethler-Hinz GmbH, Germania.

În anumite cazuri firmele interesate şi-au construit aparatură de control bazată pe tehnica FIA, cu forţe proprii. Multe aplicaţii ale unor sisteme de analiză FIA utilizate la controlul unor procese industriale nu au fost publicate, pentru a se evita divulgarea unor secrete de fabricaţie.

În figura 3 se prezintă schema unui analizor FIAtron folosit la determinarea "on-line" a NaOH şi $Na_2CO_3$ în fluxuri industriale apoase şi forma semnalelor obţinute.

Se foloseşte tehnica de titrare prin injectare în flux. Proba de analizat cu volumul de 500µl este injectată într-un flux de titrare, iar apoi pătrunde într-o cameră de amestecare cu ajutorul căreia este generat un gradient exponenţial de *p*H. O sondă de *p*H montată în camera de amestecare măsoară variaţia de *p*H. Se înregistrează deviaţia întâi şi a doua a semnalului de *p*H. Dozarea se face prin măsurarea timpului dintre momentul injectării şi cele două puncte de echivalenţă.

În figura 4 se prezintă schema unui dispozitiv FIA realizat de firma Eppendorf numit Eppendorf Variable Analysing, prescurtat EVA, utilizat atât pentru controlul "on-line" al unor procese industriale, cât şi pentru analiza unor probe individuale.

Dispozitivul respectiv este modulat şi foarte flexibil. Fiecare dintre module este programabil şi se poate utiliza ca o unitate independentă. Modulele pot fi combinate şi astfel pot fi utilizate pentru o mare varietate de tipuri de analize.

În figura 5 se prezintă schema unui analizor FIA folosit la controlul automat al unor procese biotehnologice[22].

Numărul aplicaţiilor analizei prin injectare în flux la controlul "on-line" al unor procese industriale nu este prea mare până în prezent. În ultimul timp se constată însă o creştere deosebită a interesului pentru aplicarea analizei prin injectare în flux în acest domeniu şi în special pentru controlul unor procese biotehnologice.

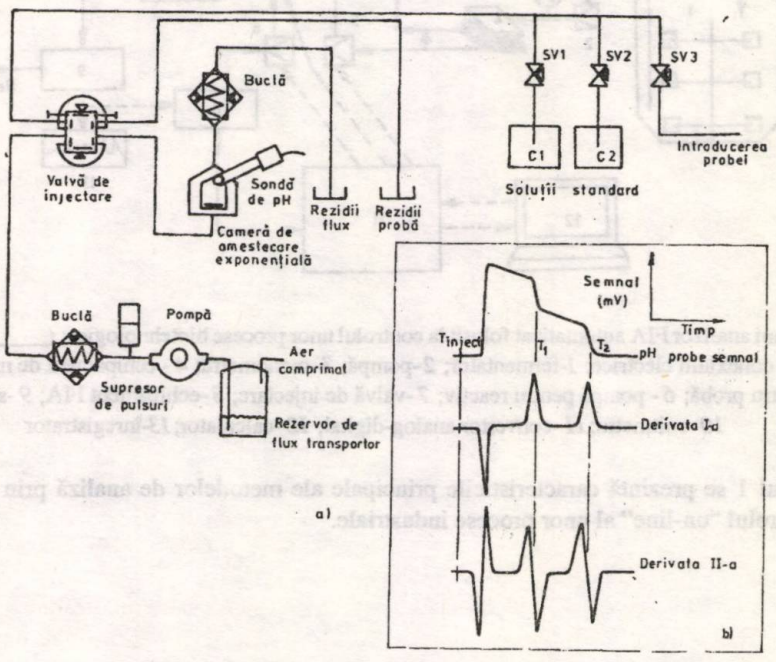



Fig.3. Schema unui analizor FIAtron folosit la dozarea "on-line" a NaOH şi $Na_2CO_3$ (*a*) şi (*b*) forma semnalelor obţinute. SV1 şi SV2 valve de închidere pentru soluţiile standard, SV3 valvă de închidere pentru soluţia probei

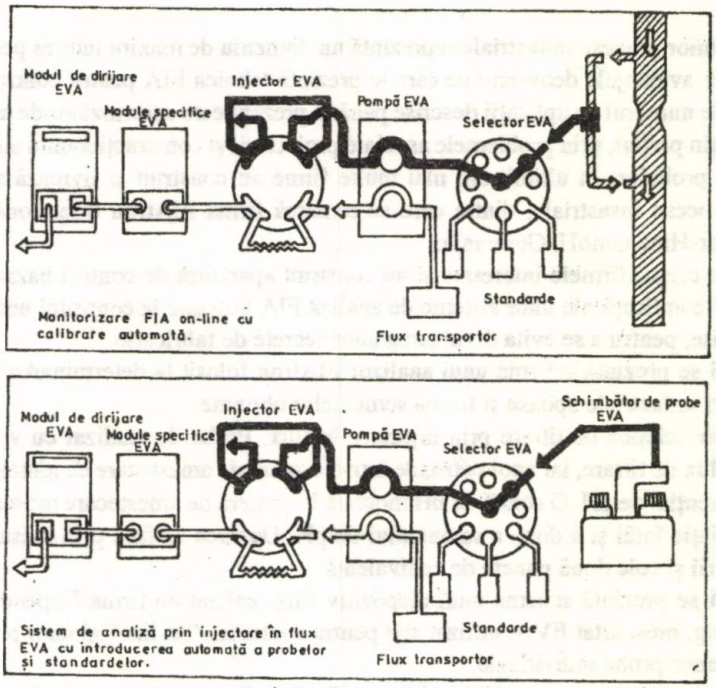



Fig.4. Eppendorf Variable Analysing (EVA) utilizat pentru controlul "on-line" al unor procese industriale și pentru analiza unor probe individuale

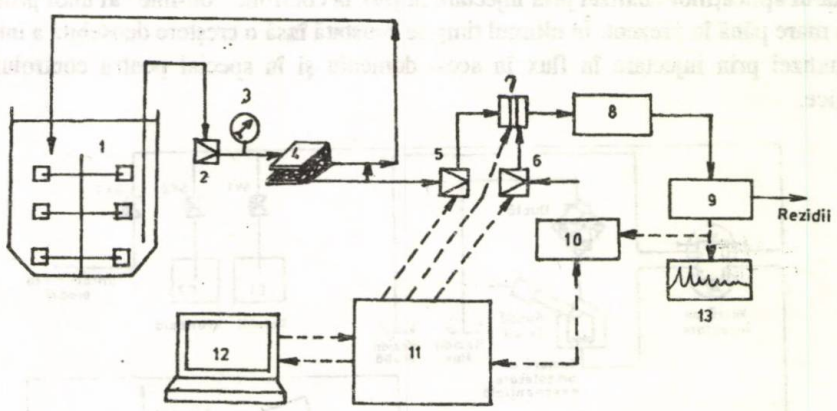



Fig.5. Schema unui analizor FIA automatizat folosit la controlul unor procese biotehnologice; (_____) fluxuri de lichid, (---------) conexiuni electrice: *1*-fermentator; *2*-pompă; *3*-manometru; *4* - echipament de microfiltrare; *5* - pompă pentru probă; *6* - pompă pentru reactiv; *7*-valvă de injectare; *8*-echipament FIA; *9*-spectrofotometru; *10*-voltmetru; *11*-convertor analog-digital; *12*-calculator; *13*-înregistrator

În tabelul 1 se prezintă caracteristicile principale ale metodelor de analiză prin injectare în flux, aplicate la controlul "on-line" al unor procese industriale.

**Tabelul 1**

APLICAȚII ALE ANALIZEI PRIN INJECTARE ÎN FLUX LA CONTROLUL UNOR PROCESE INDUSTRIALE

| Specia analizată | Domeniul de măsură | Tipul de probă | Detecție | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ | 0 - 7 g/l | Fluxuri industriale ce conțin carbonați și / sau hidroxizi alcalini | Pot. | [23] |
| NaOH | 0 - 4 g/l | | | |
| HCl | 9 - 38% (m/m) | Uzine de producție a HCl concentrat | EIS | [24] |
| pH | 4,5 - 9,5 | Apă în cicluri de alimentare a termocentralelor | Electrod de pH | [25, 26] |
| $NH_3$ | 0,2 - 3 mg (N/l) | Idem | Fotom. | " |
| Hidrazină | 0,025 - 0,3 mg/l | Idem | Fotom. | " |
| Fe | 0,1 - 10 mg/l | Idem | Fotom. | " |
| Cu | 0,02 - 0,2 mg/l | Idem | Fotom | " |
| Zn | 0,2 - 60 g/l | Fluxuri industriale în uzinele hidrometalurgice | Fotom | [27] |
| Zn | mg/ 1 - 110 g/l | Soluții folosite la galvanizare | SAA | [28] |
| Ti | 2,5 - 30 mg/l | Saramură | Fotom. | [29] |
| Fe (III) | 0,5 - 180 mg/l | Fluxuri industriale anorganice | Fotom. | [30, 31] |
| Fe (II) | 0,5 - 120 mg/l | Idem | Fotom. | " |
| Ni (II) | 0,17 - 0,24 M | Băi de galvanizare | Fotom. | [32] |
| Biuret | 0 - 5 mg/ml | Îngrășăminte organice | Fotom. | [33] |
| $NH_3$ | 70 - 2000 mg/l | Solvenți organici | Fotom. | [34] |
| Peroxid (oxigen activ) | 0 - 1,000 mg/l | Fluxuri industriale organice | Fotom. | [35] |
| $H_2SO_4$ | 20 - 100 mg/l | Matrice fenol/acetonă | Con. | [36] |
| Acizi grași liberi | 0,01 - 0,3% (m/m) | Ulei comestibil | Fotom. | [37] |
| Hg | 0,1 - 100 µg/l | Anozi de zinc ai unor baterii | SAF | [38] |
| Cu | 0,2 - 2 mg/l | Efluenți industriali | Fotom. | [39] |
| Glucoză | 0,5mg/l - 20 g/l | Medii de fermentație | CL | [40] |
| Acid lactic | 90 µg - 80 mg/l | Idem | CL | " |
| Biomasă | 15 mg/l - 4 g/l | Idem | Fotom. | " |
| L-fenilalanină | 0,1 - 30.10 $^{-3}$M | Procese de fermentație la cultivarea Rhodococcus SP . M4 | Spectrofluori m. | [41] |
| Lipază | 0,6 - 5 U/ml | Medii de fermentație | Turbid. | [42] |
| Glucoză | 0 - 90 g/l | Idem | Fotom. | [43] |
| Etanol | 0 - 60 % | Producția de băuturi, medicamente, medii de fermentare | Amper. | [44] |
| Glicerol | 25 - 250 mg/l | Producția de vinuri | CL | [45] |
| Maltoză | 0,2 - 5,0 g/l | Medii de fermentație | Electrod de $O_2$ | [46] |
| Lactoză | 5 - 30 g/l | Idem | " | " |
| Sucroză | 1 - 5 g/l | Idem | " | " |
| Glutamină | 0,1 - 1,5 g/l | Idem | Electrod de $NH_3$ | " |

Fotom.- fotometric, EIS-electrod ion-selectiv, SAA-spectrometrie de absorbție atomică, Con.-conductometric, SAF- spectrometrie atomică de fluorescență, CL-chemiluminescență, Spectrofluorium.- spectrofluorimetric, Turbid.-turbidimetric, Amper.-amperometric.

**Concluzii**

În momentul de față FIA este recunoscută ca o metodă ce poate fi aplicată cu succes la controlul "on-line" al unor procese industriale. Ceea ce împiedică introducerea pe scară largă a acestei tehnici în practică este însă lipsa unor senzori și a unor sisteme de măsurare adecvate.

Până în prezent au fost produse și sunt disponibile comercial o serie de analizoare bazate pe principiul FIA și cercetările continuă în acest domeniu, în special în domeniul construcției unor senzori miniaturizați, pentru determinarea din aceeași probă a mai multor componente.

Succesul deosebit al tehnicii FIA se explică prin faptul că aceasta poate oferi avantaje neîntâlnite la o altă tehnică analitică.

Fără îndoială metoda FIA se va impune din ce în ce mai mult în controlul unor procese industriale pe măsură ce se vor realiza progrese în construcția de aparatură.

**Bibliografie**


1. RUZICKA,J.și HANSEN,E.H., Anal. Chim. Acta, **78**, 1975, p.145
2. STEWART,K.K., BEECHER, G.B. și HARE,P.E., Anal. Biochem., **70**, 1976, p.167
3. RUZICKA,J.și HANSEN,E.H., Flow Injection Analysis, Wiley, New York, 1981, 2-nd edition 1988
4. VALCARCEL,M. și LUQUE de CASTRO, M.D., Flow Injection Analysis Principles and Applications, Ellis Horwood, Chinchester, 1987
5. BURGUERA,L.J., editor, Flow Injection Atomic Spectroscopy, Marcel Dekker, New York, 1989
6. DĂNEȚ, A.P., Metode automate de analiză în flux, Tipografia Universității din București,1992
7. BETTERIDGE,D., Anal. Chem., **50**, 1978, p.832A
8. RANGER, C.B., Anal. Chem., **53**, 1981, p.20A
9. MOTTOLA, H.., Anal. Chem., **53**, 1981, p.1312A
10. Van der LINDEN, W,E., Trends Anal. Chem., **1**, 1982, p.188
11. RUZICKA,J., Anal. Chem., **55**, 1983, p.1040
12. LUQUE DE CASTRO, M.D., Talanta, **33**, 1986, p. A5
13. LINARES, P., LUQUE DE CASTRO, M.D. ȘI VALCARCEL,M., Rev. Anal. Chem., **8**, 1985, p. 229
14. MATSCHINER,H. ȘI SIVERS,P., Wiss.Fortscher., **35**, 1985, p.142
15. VALCARCEL,M. ȘI LUQUE DE CASTRO,M.D., Fresenius Z. Anal. Chem., **337**, 1990, p.662
16. PUCHADES,R., MAQUIEIRA,A., ATIENZA, J. ȘI HERRERA,M.A., J.AUTOM. CHEM., **12**, 1990, p.163
17. CLARK,G.D. WITMAN,D.A., CHRISTIAN,G.D. ȘI RUZICKA,J., Crit. Rev. in Analyt. Chem., **21**, 1990, p.357
18. VAN DER LINDEN, W.E., Anal. Chim. Acta., **179**, 1986, p.91
19. DĂNEȚ,A.F. și LUCA,C., Rev.Chim.(București), **41**, 1990, p.490
20. DĂNEȚ,A.F. și LUCA,C., Rev.Chim.(București), **41**, 1990, p.623
21. KARLBERG, B. și PACEY, G.E., Flow Injection Analysis. A Practical Guide, Elsevier, Amsterdam, 1989
22. VALERO,F., LAFUENTE,J.J., POCH,M., SOLA,C., ARANJO,A.N. și LIMA, J.L.F.C.., Biotegh. and Bioeng, **36**, 1990, p.647
23. *** FIAtron Process Systems, APA No. 1006A
24. Van STADEN,J.F., Fresenius Z. Analyst. Chem., **328**,1987, p.68
25. BALCONI,M.L., SIGON,F., BORGARELLO,M., FERRAROLI,R. și REALINI,F., Anal. Chim. Acta, **214**, 1988, p.367
26. BALCONI,M.L., SIGON,F., BORGARELLO,M., FERRAROLI,R. și REALINI,F., Anal. Chim. Acta, **234**, 1988, p.167
27. PUCHADES,R., MAQUEIRA,A., ATIENZA, J. și HERRERO,M.A., J. Autom. Chem., **12**, 1990, p.163
28. DAVEY,D.E., Analyst. Lett., **19**, 1986, p.1573
29. MUNOZ,M., ALONSO,J., BARTROLI,J. și VALIENTE,M., Analyst, **115**,1990, p.315
30. LYNCH,Th.P.,KERNOGHAN,N.J. și WILSON, J.N., Analyst, **109**, 1984, p.839
31. LYNCH,Th.P.,KERNOGHAN,N.J. și WILSON, J.N., Analyst, **109**, 1984, p.834
32. WHITMAN,D.A., CHRISTIAN,G.D. și RUZICKA, J., Analyst, **113**, 1988, p.1821
33. SZPUNAR-LOBINSKA,J., TVOJANOWICZ,M. și ILCHEVA, L., Analyst, **115**, 1990, p.319
34. *** FIAtron Process System, APA No.1005A
35. *** FIAtron Process System, APA No.1001A
36. *** FIAtron Process System, APA No.1008A
37. *** FIAtron Process System, APA No.1002A
38. BIRNIE,S.E., J.Autom.Chem., **10**, 1988, p.140
39. *** FIAtron Process System, APA No. 1003A
40. BENTHIN, S., NIELSEN, J., VILLADSEN, J., Anal. Chim. Acta, **247**, 1991, p.45
41. NALBACH,U., SCHIEMENZ, H., STAMM, W.W., HUMMEL, W. și KULA, M.R., Anal. Chim. Acta, **213**, 1988, p.55
42. VALERO,F., POCH, M.,SOLA,C., SANTOS LAPA, R.A. și COSTA LIMA, J.L.F., Biotech. Tech., **5**, 1991, p.251
43. VALERO,F., LAFUENTE, J., POCH, M. și SOLA,C., Appl. Biochem. and Biotech., **24-25**, 1990, p.591
44. KUNNECKE,W. și SCHIMID,R.D., G.B.F. Monographs, **13**, 1989, p.303
45. PURCHADES,R., LEMIEUX,L. și SIMARD, R.E., Journal of Food Science, **56**, nr.4,1991, p.1097
46. SCHUGERL,K.,BRANDES,L.,DULLAU,T.,HOLZHAUER-RIEGER,K., HOTOP,S.,HUBNER,U., WU, X. și ZHOU, W., Anal. Chim. Acta, **249**, 1991, p.87


Intrat în redacție : 11 II 1993

DUMITRU COSTACHE

# Studiul cineticoanalitic al reacţiei Orange G - bromat de potasiu - ioni de vanadiu

C.Z.: 541. 124

*A spectrophotometric study of the Orange G oxidation by potassium bromate, considering the medium pH, potassium bromate concentration, temperature influence upon the rate constant, is made and the optimum density is figured function of the time; based on these results the calibration diagram is figured. This method allows the vanadium determination in the range 1.30 . $10^{-9}$ g/cm$^3$ - 13.00 · $10^{-9}$ g/cm$^3$.*

Reacţia dintre colorantul organic de tip azoic Orange G şi bromatul de potasiu este o reacţie de oxidare, care conduce în final la produşi incolori. Reacţia poate fi grăbită prin adăugarea în mediul de reacţie a unor cantităţi mici şi foarte mici de ioni de vanadiu cu rol de catalizator. Această comportare permite stabilirea unei dependenţe între viteza de reacţie şi cantitatea de vanadiu. Se stabileşte o relaţie de proporţionalitate care duce la întocmirea unui grafic de etalonare. Cu ajutorul acestuia se poate afla cantitatea de ioni de vanadiu dintr-o probă necunoscută.

Reacţiile de acest tip folosite frecvent în analiza chimică sunt cunoscute sub denumirea de "reacţii de tip Landolt" [1-8].

## Partea experimentală

*Reactivi*

- Soluţia de Orange G, preparată prin disolvarea acestuia în apă obţinându-se concentraţie de 0,052%;
- Bromatul de potasiu de provenienţă Merck a avut concentaţia de 4,82%;
- Mediul de reacţie a fost asigurat prin folosirea unei soluţii de acid acetic preparată din acid acetic glacial şi apă în raport 1:1;
- Soluţia de vanadiu a fost preparată din $NH_4VO_3$ şi prin diluări succesive s-a ajuns la concentraţia de 6,50 · $10^{-8}$ g V/cm$^3$.

*Aparatură*

Reacţia de oxidare a colorantului de tip azoic cu bromatul de potasiu a fost urmărită spectrofotometric la Unicam S.P. 1800 Ultraviolet Spectrofotometer şi Pulfrich Zeiss Jena, la lungimea de undă $\lambda$ = 533 nm. Determinările au fost făcute la 25°C adaptând spectrofotometrului un dispozitiv de termostatare.

Conf. dr. chim. DUMITRU COSTACHE, Universitatea Politehnică Bucureşti. Facultatea de Chimie

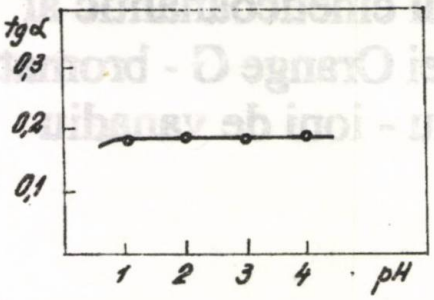



Fig. 1. Dependența tg α de *p*H-ul mediului

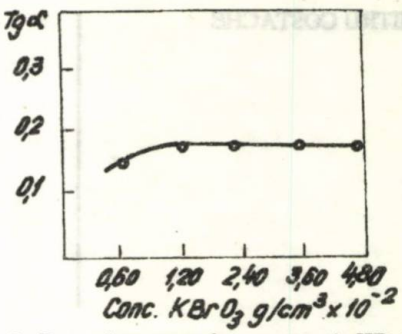



Fig. 2. Dependența tg α de concentrația $KBrO_3$

*Modul de lucru*

În baloane cotate de 25 $cm^3$ s-au adăugat succesiv soluțiile de: reactiv, acid acetic, bromat de potasiu și de vanadiu.

După aducerea la semn cu apă bidistilată se pornește cronometrul. Se agită bine conținutul balonului cotat, care este trecut în cuva spectrofotometrului și se măsoară densitatea optică, având ca martor cuva cu apă distilată.

Concentrațiile soluțiilor în cuvă sunt următoarele:

Orange G - $2,08 \cdot 10^{-5}$ g/$cm^3$;

Bromat - $2,41 \cdot 10^{-2}$ g/$cm^3$;

Vanadiu - $1,30 \cdot 10^{-9}$ gV/$cm^3$ - $13 \cdot 10^{-9}$ gV/$cm^3$

Mediul de reacție are influență asupra vitezei de reacție . Din figura 1 se observă că viteza de reacție se stabilește la o valoare constantă dacă pH-ul soluției depășește valoarea 1 (măsurătorile au fost efectuate cu proba care avea concentrația de catalizator $2,6 \cdot 10^{-9}$ gV/$cm^3$).

Concentrația bromatului de potasiu influențează de asemenea viteza de reacție. Pentru ca reacția să decurgă în condiții optime cantitatea de bromat trebuie să fie mai mare decât $1,20 \cdot 10^{-2}$ g/$cm^3$ (determinările au fost făcute cu proba ce conținea catalizator $2,60 \cdot 10^{-9}$ gV/$cm^3$).

Rezultatele sunt redate în figura 2.

**Rezultate și discuții**

Concluzia, care se desprinde din analizarea datelor experimentale, este aceea că reacția studiată este pseudomonomoleculară, pentru că raportul concentrațiilor oxidant:reactiv organic depășește valoarea 100:1 deci bromatul de potasiu practic nu se consumă, iar vanadiul este catalizator. Ca atare se poate considera că în aceste condiții doar concentrația reactivului Orange G se modifică după o cinetică de ordinul unu. Expresia vitezei de reacție în acest caz este următoarea:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \left( k \cdot c_{KBrO_3} + k_c \cdot c_{KBrO_3} \cdot c_V \right) t \qquad (1)$$

unde:

$k$ este constanta de viteză a reacției necatalitice;

$C_{KBrO_3}$ - concentrația bromatului de potasiu;

$k_c$ - reflectă contribuția cantitativă a catalizatorului la modificarea constantei de viteză;

$C_V$ - concentrația vanadiului;

$a$ - concentrația inițială a reactivului organic;

$a-x$ - concentrația curentă a reactivului organic;

$t$ - timpul.

Concentrația bromatului de potasiu rămânând constantă, se trece în constanta de viteză, se notează cu k experimental, iar după înlocuirea concentrațiilor cu valorile densităților optice, cu care sunt proporționale, se obține:

$$\ln D = \ln D_o - k_{exp} \cdot C_V \cdot t \qquad (2)$$

unde $D_o$ și $D$ reprezintă densitatea optică a soluției la momentul inițial $t_o$ și la un moment oarecare $t$; $k_{exp}$ - constanta de viteză globală; $C_c$ - concentrația catalizatorului; iar $t$ - timpul. Datele experimentale se găsesc în figura 3.

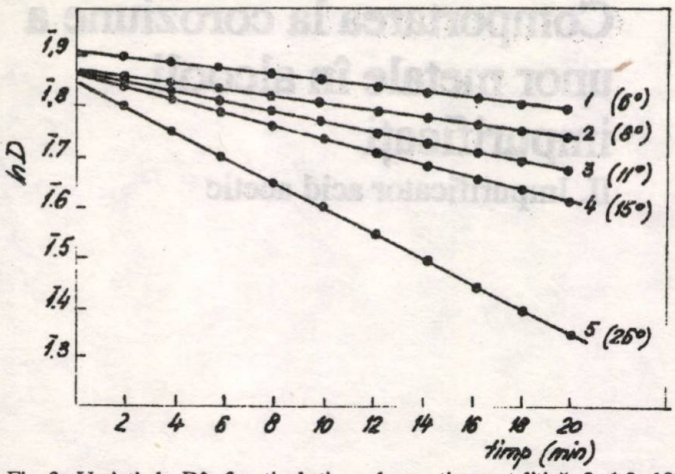



Fig. 3. Variația ln $D$ în funcție de timp. *1* - reacția necatalitică; *2* - $1,3 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$; *3* - $2,60 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$; *4* - $5,20 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$; *5* - $13 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$

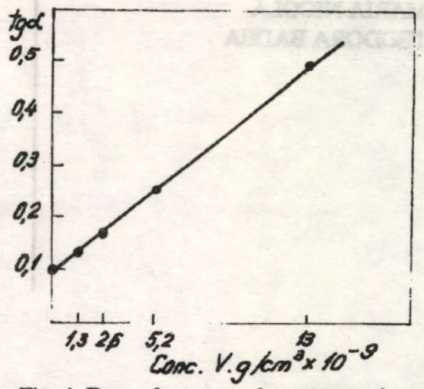



Fig. 4. Dependența tg α de concentrația catalizatorului

**Tabelul 1**

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI

| Concentrația vanadiului.$10^{-9}$, g/cm$^3$ | - | 1,30 | 2,60 | 5,20 | 13,00 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k.10^{-2}$, min$^{-1}$ | 1,15 | 1,61 | 2,30 | 2,99 | 5,75 |

**Tabelul 2**

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (MĂSURĂTORILE AU FOST FĂCUTE CU PROBA CARE CONȚINE $2,60 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$)

| $T^0$ | 288 | 293 | 298 | 303 | 308 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k.10^{-2}$ | 1,22 | 1,83 | 2,30 | 3,74 | 5,01 |
| log $k$ | 0,079 | 0,260 | 0,361 | 0,571 | 0,699 |
| $1/T,10^{-3}$ | 3,47 | 3,41 | 3,35 | 3,30 | 3,24 |

Pentru determinarea practică a vanadiului s-a ales "metoda tangentelor". Valorile tangentelor se linearizează în funcție de concentrația vanadiului, ca în figura 4, ce servește drept grafic de etalonare.

Valorile constantelor de viteză în funcție de concentrația vanadiului, calculate după relația:

$$k = 2,303 \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1}$$

sunt prezentate în tabelul 1

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție reiese din tabelul 2.

În continuare s-a studiat influența ionilor străini. Se poate afirma că determinarea cinetică a vanadiului prin reacția de oxidare a Orange G cu bromat de potasiu este stânjenită de ionii $Fe^{3+}$ și $Ti^{4+}$ dacă concentrația acestora față de cea a vanadiului întrece raportul 1000:1.

În concluzie, vanadiul se determină cinetic în intervalul de concentrație $1,30 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$ - $13 \cdot 10^{-9}$ gV/cm$^3$.

## Bibliografie

1 IAȚIMIRSKI, K.B. și KALININA, V.E., Zhur. Analit. Kim., **24**, 1969, p. 390
2 COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., **16**, nr. 6, 1971, p. 849
3 COSTACHE, D., Chimie Analitică, **4**, 1971, p. 241
4 COSTACHE, D., Analele Universității București, **XX**, nr. 1, 1972, p. 145
5 COSTACHE, G.M. și COSTACHE, D., Metalurgia **XXXII**, nr. 4, 1980, p. 181
6 COSTACHE, D. și COSTACHE, G. M., Buletin IPB, Seria Chimie-Metalurgie, **XLIV**, nr. 2, 1982, p. 69
7 COSTACHE, D., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 5-6, 1992, p. 272
8 COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., în curs de apariție

Intrat în redacție: 8 IX 1992

MARIA NICOLA
TEODORA BADEA

# Comportarea la coroziune a unor metale în alcooli impurificaţi

## II. Impurificator acid acetic

C.Z.: 620. 19

*The paper presents studies concerning the corrosion - behaviour of zinc, copper and steel in methanol and ethanol impurified with acetic acid (concentration 0.01 - 0.2 mol/l), using the gravimetric and kinetic method of Tafel curves intersection (the polarization curves were drawn under potentiostatic regime). The corrosion rate is growing with the $CH_3COOH$ concentration. Under identical $CH_3COOH$ concentration conditions, the corrosion rate is lower in ethanol than in methanol. Under the most aggresive conditions (i.e. 0.2 mol/l $CH_3COOH$) copper is stable in both alcohols, while zinc and steel in $C_2H_5OH$ only.*

Importanţa studierii comportării la coroziune a unor metale şi aliaje în alcooli primari este generată de posibilitatea înlocuirii combustibililor convenţionali cu aceştia [1-2].

Impurificarea alcoolilor cu acid formic sau acetic este dată, de regulă, de oxidarea parţială a alcoolilor chiar în procesul producerii sau "arderii" lor. Existenţa acizilor amintiţi ca impurităţi în alcoolii primari intensifică procesul de coroziune a metalelor[3-4].

Într-o lucrare anterioară [5] a fost prezentată comportarea la coroziune a zincului, cuprului şi oţelului în alcooli metilic şi etilic impurificaţi cu acid formic.

În această lucrare se prezintă studii privind coroziunea acelorași metale în $CH_3OH$ şi $C_2H_5OH$ impurificaţi cu $CH_3COOH$.

### Metoda experimentală

Experienţele au fost efectuate pe probe din zinc (99,9%), cupru(99,8%) şi oţel (C-0,1%; Si -0,3%; Mn -0,5%) prelucrate în modul descris anterior[5].

Soluţiile au fost preparate din substanţe p.a. Conţinutul de apă din alcooli a fost sub 0,01% în $CH_3OH$ şi sub 0,03% în $C_2H_5OH$. Concentraţia de $CH_3COOH$ a variat în intervalul 0,01 - 0,2 moli/l Compoziţiile soluţiilor folosite sunt prezentate în tabelul 1.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei (20± 1°C). S-a determinat viteza de coroziune folosind atât metoda gravimetrică, cât şi metoda cinetică a intersecţiei pantelor Tafel. Condiţiile în care s-au efectuat măsurătorile sunt cele prezentate anterior[5].

Dr.ing. MARIA NICOLA şi dr.ing.TEODORA BADEA, Universitatea Politehnica Bucureşti.
Facultatea de Chimie Industrială

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIILE SOLUȚIILOR STUDIATE (concentrația $CH_3COOH$ în mol/l)

| Soluția | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ / $CH_3OH$ | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | - | - | - | - |
| $CH_3COOH$ / $C_2H_5OH$ | - | - | - | - | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 |

**Rezultate experimentale și discuții**

*Măsurători gravimetrice*

$CH_3OH + CH_3COOH$

S-au determinat indicatorii gravimetrici (în $g/m^2 \cdot h$) pe probe din Zn, Cu, oțel în metanol impurificat cu acid acetic, la intervale de timp de 24; 48; 72 și 96 h. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

INDICATORII GRAVIMETRICI ($g/m^2.h$) PENTRU COROZIUNEA ÎN $CH_3OH + CH_3COOH$

| Metal | 24h | 48h | 72h | 96h |
|---|---|---|---|---|
| | $CH_3OH$- pur | | | |
| Zn | 0,123 | 0,104 | 0,095 | 0,09 |
| Cu | 0,01 | 0,012 | 0,0125 | 0,0125 |
| Oțel | 0,1 | 0,089 | 0,08 | 0,079 |
| $CH_3OH + CH_3COOH$ 0,01 moli/l | | | | |
| Zn | 1,91 | 1,566 | 1,485 | 1,402 |
| Cu | 0,080 | 0,118 | 0,180 | 0,192 |
| Oțel | 0,324 | 0,274 | 0,210 | 0,202 |
| $CH_3OH + CH_3COOH$ 0,05 moli/l | | | | |
| Zn | 2,705 | 1,977 | 1,906 | 1,783 |
| Cu | 0,283 | 0,383 | 0,501 | 0,542 |
| Oțel | 0,850 | 0,684 | 0,568 | 0,550 |
| $CH_3OH + CH_3COOH$ 0,1 moli/l | | | | |
| Zn | 2,930 | 2,220 | 1,822 | 1,807 |
| Cu | 0,307 | 0,487 | 0,595 | 0,652 |
| Oțel | 1,010 | 0,870 | 0,730 | 0,712 |
| $CH_3OH + CH_3COOH$ 0,2 moli/l | | | | |
| Zn | 3,324 | 2,802 | 2,572 | 2,464 |
| Cu | 0,382 | 0,583 | 0,702 | 0,760 |
| Oțel | 1,456 | 1,145 | 0,940 | 0,902 |

Se observă că variația indicatorilor gravimetrici în timp relevă o comportare diferită a celor trei metale. Astfel, zincul și oțelul își micșorează viteza de coroziune în timp, pe când cuprul prezintă o creștere a acesteia. Variația cea mai însemnată se obține, de regulă, după primele 24 h. După aproximativ 48 h cele trei metale se corodează practic cu viteză constantă. Acest fapt poate fi explicat prin acoperirea suprafeței metalice cu produși de tipul $M(OCH_3)_2$, produși care în alcool pur realizează chiar o ușoară protecție [4]. Prezența $CH_3COOH$ face însă ca acești produși să fie parțial distruși, fapt confirmat de creșterea sensibilă vitezei de coroziune în prezența acidului acetic și, de asemenea, de creșterea acesteia cu creșterea concentrației de $CH_3COOH$ (fig.1).

În figura 1, care redă variația indicatorilor gravimetrici (după 96 h) cu concentrația $CH_3COOH$ în $CH_3OH$, se observă o creștere a acestora de până la 10 ori față de metanolul pur. Viteza maximă se obține la o concentrație de 0,2 moli/l $CH_3COOH$. Astfel, în aceste condiții indicatorii gravimetrici pentru cupru, oțel și zinc sunt : 0,76; 0,902; 2,464 $g/m^2 \cdot h$ față de 0,0125; 0,079 și 0,09 $g/m^2 \cdot h$ în $CH_3OH$ pur.

$C_2H_5OH + CH_3COOH$

Rezultatele măsurătorilor gravimetrice privind coroziunea zincului, cuprului și oțelului în alcool etilic impurificat cu acid acetic sunt prezentate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

INDICATORII GRAVIMETRICI ($g/m^2 \cdot h$) PENTRU COROZIUNEA ÎN $C_2H_5OH + CH_3COOH$

| Metal | 24h | 48h | 72h | 96h |
|---|---|---|---|---|
| | $C_2H_5OH$ - pur | | | |
| Zn | 0,05 | 0,041 | 0,035 | 0,034 |
| Cu | 0,02 | 0,012 | 0,01 | 0,01 |
| Oțel | 0,03 | 0,015 | 0,01 | 0,01 |
| | $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,01 moli/l | | | |
| Zn | 0,461 | 0,258 | 0,214 | 0,210 |
| Cu | 0,220 | 0,146 | 0,132 | 0,126 |
| Oțel | 0,275 | 0,190 | 0,172 | 0,156 |
| | $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,05 moli/l | | | |
| Zn | 0,487 | 0,352 | 0,334 | 0,330 |
| Cu | 0,247 | 0,176 | 0,152 | 0,146 |
| Oțel | 0,292 | 0,240 | 0,215 | 0,210 |
| | $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,1 moli/l | | | |
| Zn | 0,526 | 0,487 | 0,450 | 0,440 |
| Cu | 0,316 | 0,258 | 0,230 | 0,220 |
| Oțel | 0,362 | 0,304 | 0,270 | 0,260 |
| | $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,2 moli/l | | | |
| Zn | 0,716 | 0,642 | 0,602 | 0,520 |
| Cu | 0,402 | 0,346 | 0,321 | 0,315 |
| Oțel | 0,520 | 0,461 | 0,423 | 0,416 |

Se observă o scădere a indicatorilor gravimetrici cu timpul pentru toate cele trei metale. Valorile

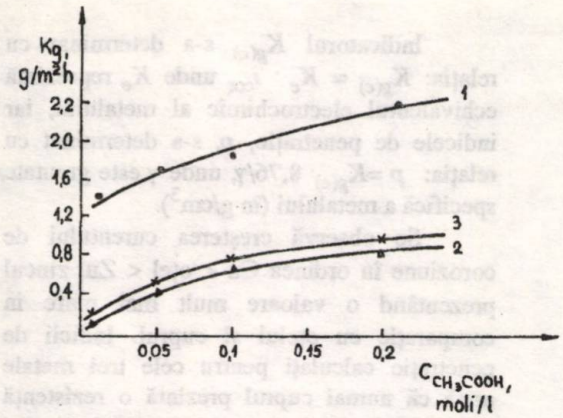



Fig.1. Dependența indicatorilor gravimetrici de concentrația $CH_3COOH$, la coroziunea în $CH_3OH$: *1* -Zn; *2* -Cu; *3* -oțel

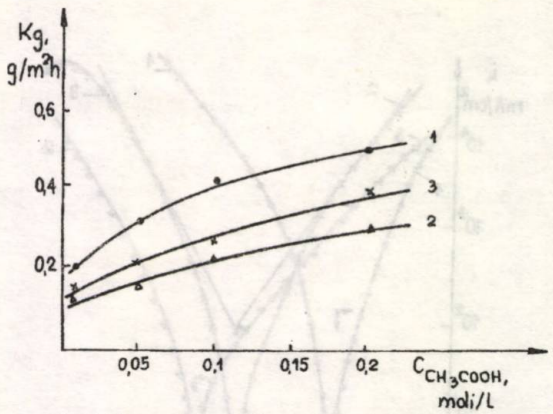



Fig.2. Dependența indicatorilor gravimetrici de concentrația $CH_3COOH$, la coroziunea în $C_2H_5OH$: *1* -Zn; *2* -Cu; *3* -oțel

vitezelor de coroziune sunt în general mai mici decât pentru soluțiile de $CH_3OH$ + $CH_3COOH$, fapt justificat de lungimea mai mare a catenei $C_2H_5OH$ și de "protecția" mai bună conferită de produșii de tipul $M(OC_2H_5)_2$. Astfel, pentru timpul maxim de expunere (96 h), când procesul se desfășoară practic cu viteză constantă, pentru concentrația de 0,2 moli/l $CH_3COOH$, indicatorii gravimetrici sunt, în ordine pentru zinc, cupru, oțel următorii: 2,464; 0,760; 0,902 g/m$^2$ · h, în metanol și 0,520; 0,315; 0,416 g/m$^2$ · h, în etanol.

Creșterea concentrației de acid acetic în etanol determină, ca și în cazul metanolului, creșterea vitezei de coroziune.

În figura 2 este redată dependența indicatorilor gravimetrici cu concentrația $CH_3COOH$, pentru timpul maxim de expunere (96 h). Creșterea vitezei de coroziune cu creșterea concentrației de acid acetic se poate explica printr-un atac mai intens al acestuia asupra produșilor de tipul $M(OC_2H_5)_2$.

*Măsurători cinetice*

S-a avut în vedere determinarea curentului de coroziune folosind metoda extrapolării pantelor Tafel. Determinările au fost efectuate pentru condițiile cele mai agresive (alcool + $CH_3COOH$ 0,2 moli/l), folosind trasarea curbelor de polarizație în condiții potențiostatice. S-au utilizat trepte de potențial de 40 mV, timpul de menținere a potențialului la valoarea impusă fiind de 5 min. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat (ECS).

Pentru soluția $CH_3OH$ + $CH_3COOH$ 0,2 moli/l în figura 3 sunt prezentate curbele de polarizație catodică și anodică, în coordonate semilogaritmice E-log.i, iar în tabelul 4 sunt redați parametrii de coroziune corespunzatori.

**Tabelul 4**

PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIA $CH_3OH$ + $CH_3COOH$ 0,2 moli/l (date cinetice)

| Metal | $E_{cor}$, V/ECS | $i_{cor}$, mA/cm$^2$ | $K_{g(c)}$, g/m$^2$h | $K_{g(g)}$, g/m$^2$h | $p$, mm/an |
|---|---|---|---|---|---|
| Zn | -1,320 | 276,07 | 3,092 | 3,324 | 3,79 |
| Cu | -0,386 | 45,76 | 0,540 | 0,583 | 0,53 |
| Oțel | -0,642 | 98,26 | 1,022 | 1,145 | 1,13 |

Semnificația parametrilor din tabelul 4 este:
$E_{cor}$ reprezintă potențialul de coroziune (raportat la ECS);
$i_{cor}$ - curentul de coroziune;
$K_{g(c)}$ - indicator gravimetric (din date cinetice);
$K_{g(g)}$ - indicator gravimetric (din date gravimetrice, după 24 h);
$p$ - indice de penetrație.

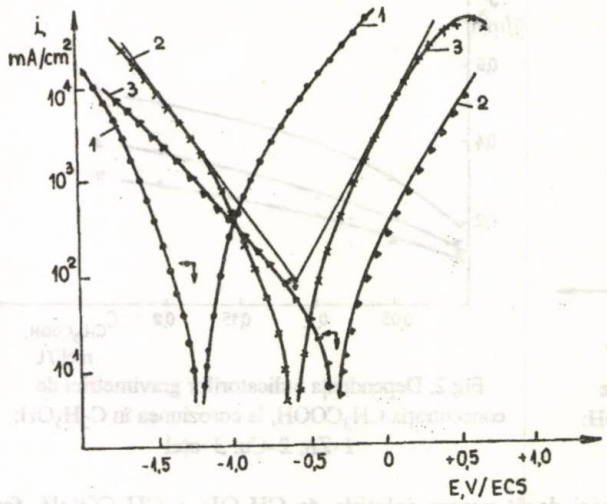



Fig. 3 Curbe de polarizație, E -log.i, în soluția $CH_3OH + CH_3COOH$ 0,2 moli/l: *1* -Zn; *2* - Cu; *3* - oțel

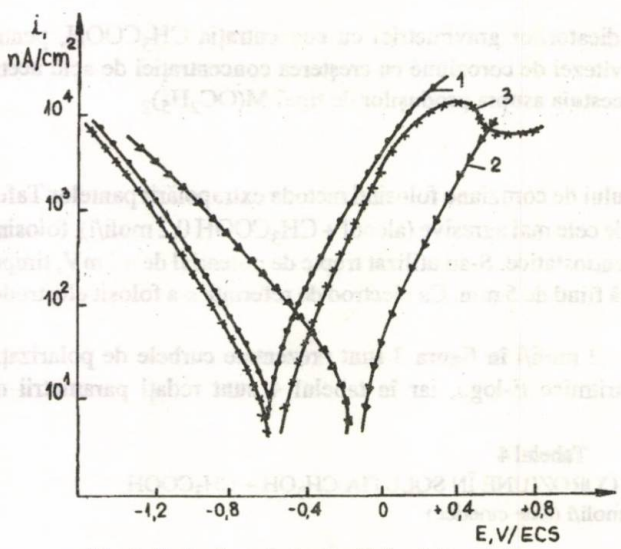



Fig.4. Curbe de polarizație, E -log.i, în soluția $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,2 moli/l: *1* -Zn; *2* - Cu; *3* - oțel

Indicatorul $K_{g(c)}$ s-a determinat cu relația: $K_{g(c)} = K_e \cdot i_{cor}$ unde $K_e$ reprezintă echivalentul electrochimic al metalului, iar indicele de penetrație, $p$, s-a determinat cu relația: $p = K_{g(c)} \cdot 8,76/\gamma$, unde $\gamma$ este greutatea specifică a metalului (în $g/cm^3$).

Se observă creșterea curentului de coroziune în ordinea Cu < oțel < Zn, zincul prezentând o valoare mult mai mare în comparație cu oțelul și cuprul. Indicii de penetrație calculați pentru cele trei metale arată că numai cuprul prezintă o rezistență corespunzătoare la coroziune, oțelul, și mai ales zincul, situându-se în grupa metalelor relativ stabile.

Pentru soluția $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,2 moli/l, în figura 4 sunt prezentate curbele de polarizație în coordonate E -log.i, iar în tabelul 5 sunt redați parametrii de coroziune corspunzători.

Se observă că cele trei metale prezintă viteze de coroziune apropiate ca mărime(0,4 - 0,7 $g/m^2 \cdot h$), cu o tendință de creștere în ordinea Cu →oțel → Zn. Indicii de penetrație, sub 1 mm/an, pentru toate metalele studiate, le recomandă ca stabile în condițiile date.

În comparație cu soluția $CH_3OH + CH_3COOH$, vitezele de coroziune sunt mai mici în $C_2H_5OH + CH_3COOH$, pentru aceeași concentrație de acid acetic, fapt justificat de lungimea mai mare a catenei alcoolului etilic și de posibilitatea formării pe suprafața metalelor a unor produși de tipul $M(OC_2H_5)_2$ mai stabili decât a celor de forma $M(OCH_3)_2$, formați în metanol.

Produșii de tipul $M(OC_2H_5)_2$ sunt practic la fel de stabili atât în mediu de HCOOH[5], cât și în $CH_3COOH$, vitezele de coroziune fiind de același ordin de mărime în ambele medii (0,4 - 0,8 mm/an), ceea ce recomandă metalele testate ca stabile în soluții de $C_2H_5OH$ impurificat cu HCOOH sau $CH_3COOH$.

**Tabelul 5**

PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIA $C_2H_5OH + CH_3COOH$ 0,2moli/l (date cinetice)

| Metal | $E_{cor}$, V/ECS | $i_{cor}$, $mA/cm^2$ | $K_{g(c)}$, $g/m^2h$ | $K_{g(g)}$, $g/m^2h$ | $p$, mm/an |
|---|---|---|---|---|---|
| Zn | -0,610 | 62,26 | 0,702 | 0,716 | 0,86 |
| Cu | -0,108 | 32,79 | 0,387 | 0,402 | 0,38 |
| Oțel | -0,580 | 47,59 | 0,495 | 0,520 | 0,55 |

În schimb, produşii de coroziune de tipul $M(OCH_3)_2$, formaţi la coroziunea metalelor în metanol sunt instabili atât în acid formic [5], cât şi în acid acetic, pentru zinc şi oţel, şi numai pentru cupru prezintă o stabilitate acceptabilă.

## Concluzii

1. Viteza de coroziune a zincului, cuprului şi oţelului este mai mare în $CH_3OH$ şi $C_2H_5OH$ impurificaţi cu $CH_3COOH$ faţă de alcoolii corespunzători puri;
2. Viteza de coroziune creşte cu creşterea concentraţiei de $CH_3COOH$ în ambii alcololi;
3. La concentraţii identice de $CH_3COOH$, viteza de coroziune în $C_2H_5OH$ este mai mică decât în $CH_3OH$;
4. În condiţiile agresive testate ($CH_3COOH$ -0,2 moli/l), cuprul este stabil la coroziune în ambii alcooli, pe când zincul şi oţelul numai în $C_2H_5OH$. O comportare similară s-a observat şi în prezenţa HCOOH[5];
5. Pentru testarea comportării la coroziune a celor trei metale în alcooli primari impurificaţi cu $CH_3COOH$, metoda cinetică a intersecţiei pantelor Tafel este recomandată ca exactă şi rapidă.

## Bibliografie


1. ONICIU,L., Pile de combustie,Ed.Ştiinţifică, 1971
2. MENRAD,H. şi KÖNIG, A., Alkoholkrafstoffe, Springer, New York, 1982
3. HEITZ,E., Adv, Corrs,Sci. Tech., **4**, 1974, p.149
4. BANAS,J, SCHULTZE,K.G. şi HEITZ,E., J. Electrochem. Soc., **133**, 1986, p.253
5. NICOLA,M. şi BADEA,T., Rev.Chim. (Bucureşti), **45**, nr.4, 1994, p. 342



Intrat în redacţie : 9 VIII 1993

STELIANA CREȚU
SANDA VIȘAN
RODICA MOISESCU

# Studiu experimental asupra eficienței de inhibare a coroziunii clorhidrice determinată de borați și fosfați de alchilcianamine

C.Z.: 620. 193. 4

*An experimental study concerning the corrosion inhibiting effects of some alkyl ($R = -C_{12}H_{25}$; $-C_{18}H_{37}$) cyanamine upon OL 37 in an 10% HCl medium, at 25°C was performed using the gravimetric and potentiostatic methods. The hydrochloric corrosion inhibition efficiency, in the concentration range of 0.025 - 0.2%, is in excess of 91% for all tested substances, thus recommending them as corrosion inhibitors with cathodic activity.*

Cu toate că în ultimii ani se constată o dezvoltare crescândă a unor procedee sociale de acoperiri interioare anticorozive, în multe cazuri însă, se utilizează preferențial inhibitorii de coroziune, cu diferite structuri, în special cei cationici.

Inhibitorii de coroziune se utilizează în instalații aflate deja în funcțiune, ei pot fi introduși relativ ușor în instalație, pot ajunge practic în orice loc de pe suprafețele metalice expuse circulației de fluide agresive, inclusiv la echipamente speciale, de adâncime, în cazul lucrărilor de foraj.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune prezintă aspecte specifice și diferențiate, în funcție de domeniul de aplicare, de structura suportului, care urmează a fi protejat, cât și de mediul și concentrația agentului coroziv. Inhibitorii de coroziune acționează în mod diferențiat în funcție de condițiile de lucru, fapt ce explică diversitatea deosebită a acestora. Utilizarea și producția lor este dependentă de eficiența maximă de protecție în diferite condiții de mediu, de concentrație, pH, suport, temperatură, durată etc., [1-8].

Plecând de la aceste considerente, s-a sintetizat și studiat comportarea ca inhibitori de coroziune în mediu de HCl 10% a boraților și fosfaților de alchilcianamine cu formulele generale următoare:

R-NH $CH_2CH_2CN.H_3BO_3$ ; $(R\text{-NH } CH_2CH_2CN)_2 . H_3BO_3$ (I,II,III,IV),

R-NH $CH_2CH_2CN.H_3PO_4$ ; $((R\text{-NH } CH_2CH_2CN)_2 . H_3PO_4$(V,VI,VII,),

din alchilcianamine: R-NH $CH_2CH_2CN$ (VIII), în care R-radical alchil cu catenă hidrocarbonată conținând $C_{12}$.....$C_{18}$.

## Partea experimentală

Studiul experimental s-a efectuat prin determinarea gravimetrică a vitezei de coroziune și trasarea curbelor de polarizare anodice și catodice în regim potențiostatic. Determinările s-au efectuat în soluție de HCl 10%, în absența și, respectiv, prezența inhibitorului de coroziune.

Prof. dr. ing. STELIANA CREȚU și conf. dr. ing. SANDA VIȘAN, Academia de Studii Economice. Facultatea de Management. Ing. RODICA MOISESCU, Conect, București.

Probele confecţionate din oţel carbon 37, cu dimensiunile 50x30x2 mm, au fost polisate cu hârtie metalografică (210), degresate în acetonă, uscate cu hârtie de filtru şi păstrate în exicator timp de 24 h, înainte de cântărire. Cântărirea s-a făcut la balanţa analitică cu o precizie de 0,00001 g. S-a lucrat cu trei probe paralele expuse într-un volum de 250 $cm^3$ soluţie, la temperatura de 25±2°C, timp de 2 h de expunere, pentru determinările gravimetrice.

Curbele de polarizare au fost trasate în regim potenţiostatic, prin utilizarea tehnicii polarizării în trepte de 30 mV/min şi electrod de calomel saturat (ECS) în calitate de electrod de referinţă.

**Rezultate experimentale şi discuţii**

În tabelele 1 şi 2 se prezintă rezultatele testelor gravimetrice privind acţiunea de protecţie a boraţilor şi, respectiv, a fosfaţilor de alchilcianamină pentru OL 37 în soluţie de HCl 10%, vitezele de coroziune la diferite concentraţii ale inhibitorilor şi eficienţa de inhibare comparativ cu alchilcianamina - materia primă.

**Tabelul 1**

VARIAŢIA VITEZEI DE COROZIUNE A OŢELULUI OL 37 ÎN MEDIU DE HCl 10% ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA DE INHIBITOR (BORAT SAU FOSFAT DE ALCHILCIANAMINĂ)

| Nr. ctr. | Inhibitor (cod) borat, fosfat | Concentraţia inhibitorilor, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,025 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| 1 | I | 0,507 | 0,755 | 0,20 | 0,15 | 0,10 |
| 2 | II | 0,72 | 0,730 | 0,30 | 0,20 | 0,17 |
| 3 | III | 0,58 | 0,730 | 0,57 | 0,55 | 0,35 |
| 4 | IV | 0,68 | 0,425 | 0,14 | 0,11 | 0,10 |
| 5 | V | 0,34 | 0,280 | 0,27 | 0,20 | 0,08 |
| 6 | VI | 0,30 | 0,262 | 0,24 | 0,20 | 0,08 |
| 7 | VII | 0,36 | 0,420 | 0,34 | 0,20 | 0,04 |
| 8 | VIII | 0,74 | 0,723 | 0,68 | 0,45 | 0,38 |

v ($g/m^2h$)

**Tabelul 2**

VARIAŢIA EFICIENŢEI DE INHIBARE A COROZIUNII CLORHIDRICE DETERMINATĂ DE BORAŢII ŞI FOSFAŢII DE ALCHIL ($C_{12}$-$C_{18}$) CIANAMINE

| Nr. ctr. | Cod inhibitor | Concentraţia inhibitorilor, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,20 | 0,15 | 0,10 | 0,05 | 0,025 |
| | Boraţi | | | | | |
| 1 | I | 98,80 | 98,21 | 97,61 | 90,99 | 93,94 |
| 2 | II | 97,97 | 97,61 | 95,46 | 91,28 | 91,40 |
| 3 | III | 95,82 | 93,43 | 93,19 | 91,28 | 93,01 |
| 4 | IV | 98,80 | 98,80 | 98,32 | 94,92 | 91,82 |
| | Fosfaţi | | | | | |
| 5 | V | 99,045 | 97,61 | 96,60 | 96,65 | 95,94 |
| 6 | VI | 99,045 | 97,61 | 97,13 | 96,87 | 96,42 |
| 7 | VII | 99,52 | 97,61 | 95,94 | 95,68 | 95,70 |
| | Dodecilcianpropilenamina | | | | | |
| 8 | VIII | 95,46 | 94,63 | 91,88 | 91,37 | 91,60 |

* determinări gravimetrice.

Din analiza datelor experimentale, în categoria inhibitorilor testaţi în mediu de HCl 10%, la 25°C, se remarcă faptul că în domeniul concentraţiilor cuprins între 0,025....0,20% inhibitor, toţi prezintă eficienţă de inhibare (E%) mai mare de 90%, suprafaţa probei tratate rămânând lucioasă. Acest aspect recomandă cele două categorii de substanţe ca inhibitori de coroziune anticlorhidrici.

Fosfaţii de alchilcianamină prezintă o eficienţă de inhibare a coroziunii clorhidrice mai mare decât a boraţilor chiar şi la concentraţia de 0,025%, respectiv 95,70-96,40%.

Eficienţa de inhibare a coroziunii în seria boraţilor de alchilcianamină scade în următoarea ordine, pentru toate concentraţiile cuprinse între 0,025-0,20%: inhibitori: IV>I>II>III.

În cazul fosfaţilor, deşi valorile eficienţei sunt foarte apropiate, la concentraţii mici (0,025-0,50%) se detaşează inhibitorul VI, iar la concentraţii mari (0,20%) inhibitorul VII. Diferenţele între valorile eficienţei de inhibare (E%), însă sunt totuşi mici (tabelul 2).

În mediul de HCl 10% şi alchilcianamina (VIII) prezintă o eficienţă bună de inhibare a coroziunii cu valori cuprinse între 90,6-95,46% în domeniul de concentraţii 0,025-0,20% (fig. 1,2).

Comparativ cu materia primă - alchilcianamina (VIII), eficienţa de inhibare a coroziunii determinată de boraţii sau de fosfaţii corespunzători la concentraţii mici (0,025 - 0,05%), este superioară, aspect ce justifică transformarea alchilcianaminei în sărurile complexe amintite.

Influenţa lungimii catenei hidrocarbonate (R) asupra valorii eficienţei de inhibare a coroziunii nu este semnificativă în cazul fosfaţilor de alchilcianamină (V,VII). În cazul boraţilor de alchilcianamină, se remarcă o eficienţă de inhibare mai mare când catena hidrocarbonată provine de la dodedilamină -$C_{12}H_{25}$). Deci efectul de inhibare în acest caz, scade uşor cu creşterea catenei hidrocarbonate (R) de la $C_{12}$ la $C_{18}$.

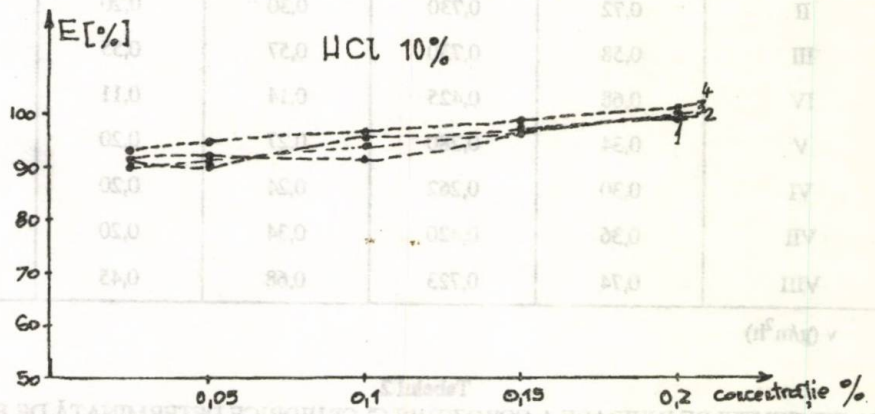



Fig. 1. Variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 10%) în funcţie de concentraţia boraţilor de alchilcianamină: *1* - I; *2* - II; *3* - III; *4* - IV

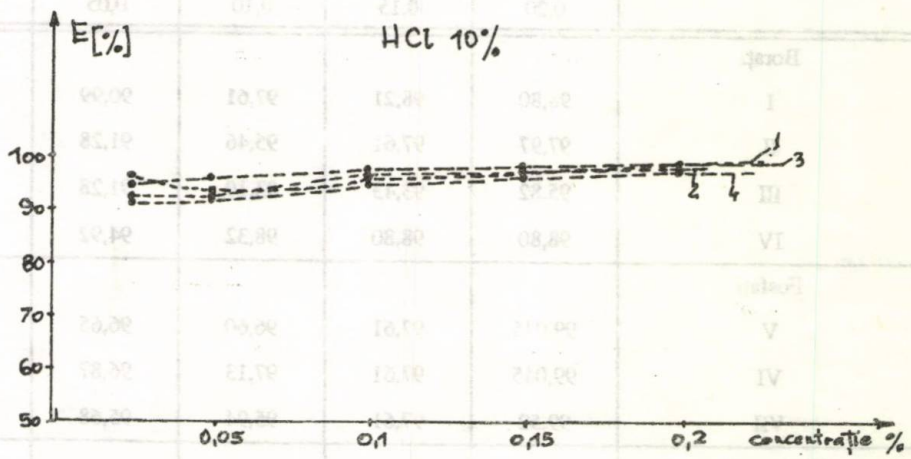



Fig. 2. Variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 10%) în funcţie de concentraţia fosfaţilor de alchilcianamine: *1* - V; *2* - VI; *3* - VII; *4* - VIII

Inhibarea coroziunii oţelului-carbon cu ajutorul alchilcianaminelor este mai eficientă în mediu de HCl decât în $H_2SO_4$ [7], datorită absorbţiei specifice a ionilor $Cl^-$, în urma căreia are loc încărcarea negativă a suprafeţei metalului, fapt care asigură absorbţia preferenţială a cationilor formaţi: (R - $NH_2CH_2CH_2CN$).

Datorită efectului obţinut, se poate considera că substanţele testate acţionează similar cu fosfaţii şi, respectiv, boraţii de sodiu, care în mediu de HCl formează un produs macroscopic de coroziune aderent pe suprafaţa metalului, impermeabil şi care se depune mai întâi pe zonele catodice şi apoi pe toată suprafaţa metalului pasivând-o [8].

Rezultatele testelor electrochimice concordă cu cele gravimetrice.

Curbele de polarizare anodice şi catodice trasate în mediu de HCl 10% în absenţa şi în prezenţa inhibitorilor (0,2%) sunt prezentate în figurile 3 - 7.

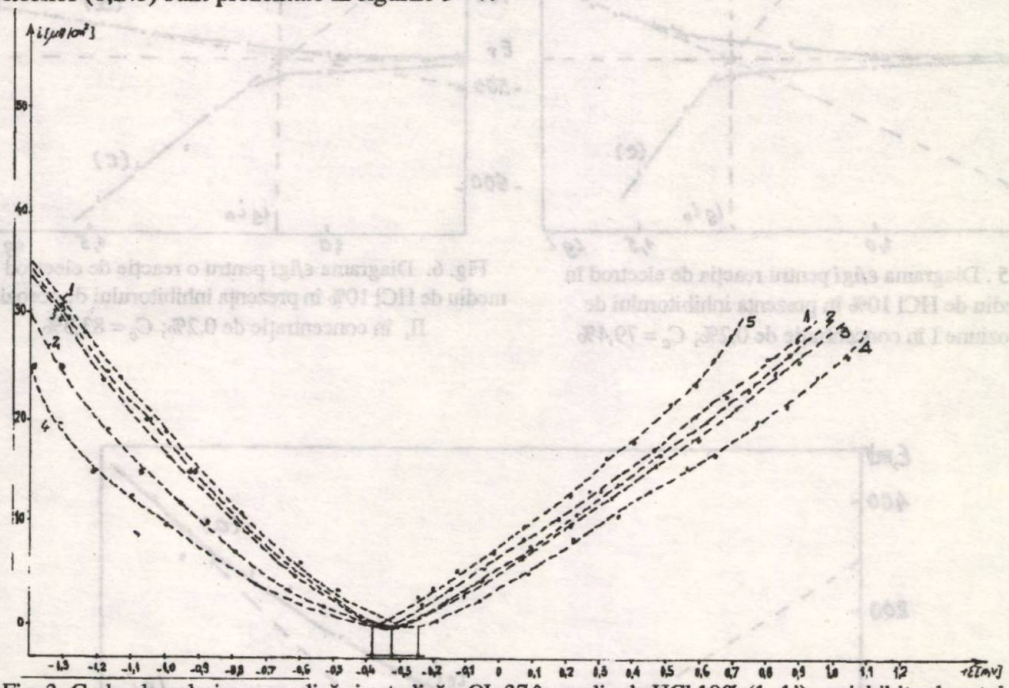


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică şi catodică a OL 37 în mediu de HCl 10% (1 -1'); cu inhibitor borat de alchilcianamină 0,2%: *2 - 2'* - I; *3 - 3'* - II; *4 - 4'* - III; *5 - 5'* - IV

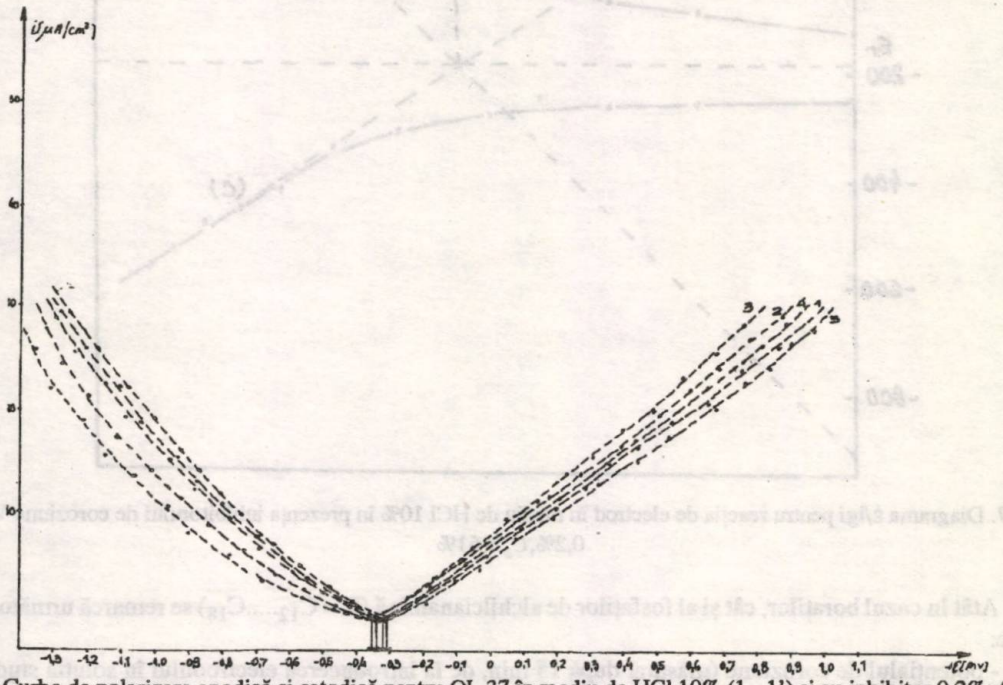


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică şi catodică pentru OL 37 în mediu de HCl 10% (1 - 1') şi cu inhibitor 0,2%; fosfat de alchilcianamină: *2 - 2'* - V; *3 - 3'* - VI; *4 - 4'* - VII; *5 - 5'* - VIII

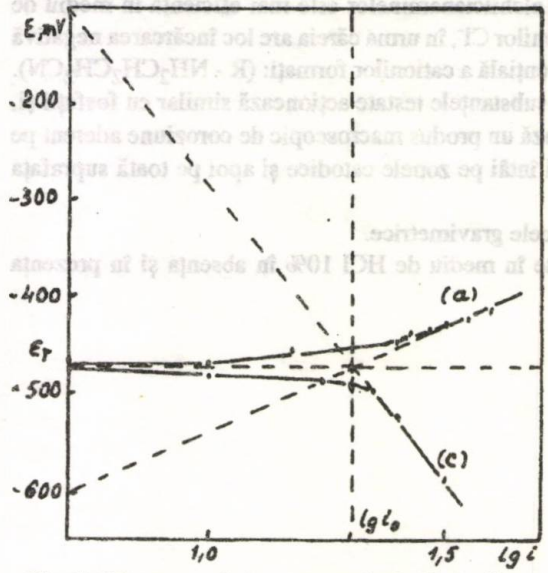



Fig. 5 . Diagrama ε/lg*i* pentru reacția de electrod în mediu de HCl 10% în prezența inhibitorului de coroziune I în concentrație de 0,2%; $C_c = 79,4\%$

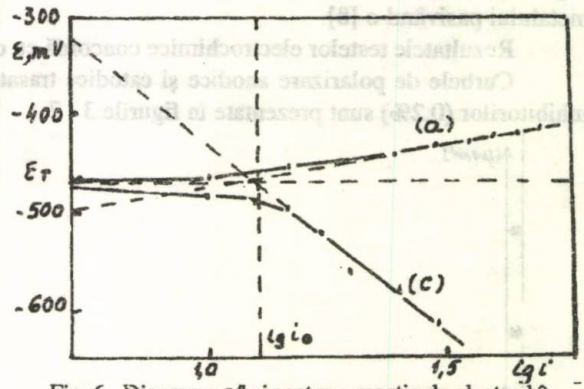



Fig. 6. Diagrama ε/lg*i* pentru o reacție de electrod în mediu de HCl 10% în prezența inhibitorului de coroziune II, în concentrație de 0,2%; $C_c = 83,3\%$

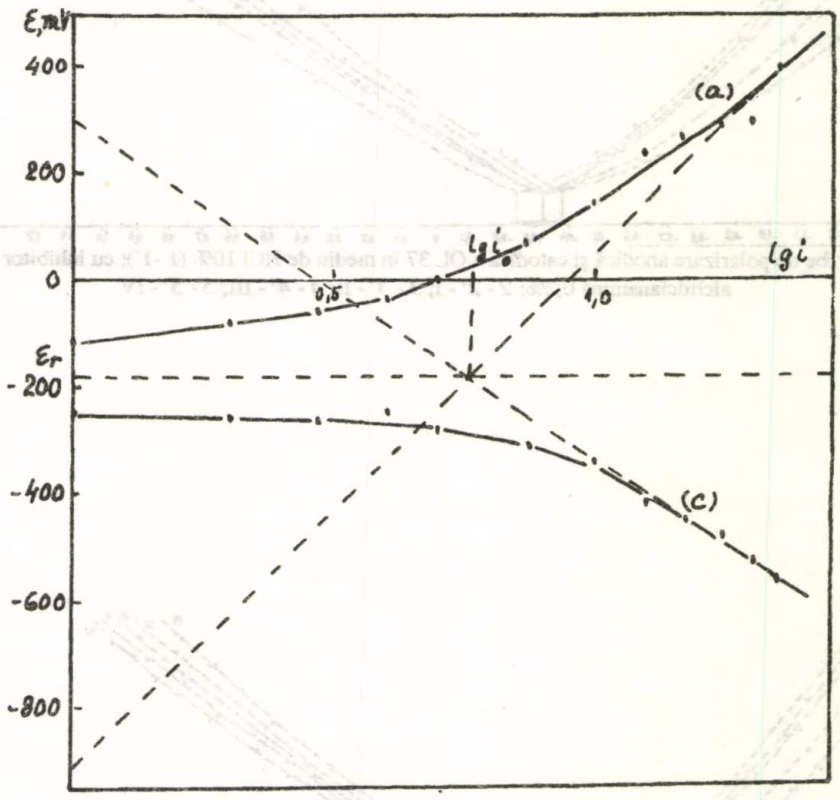



Fig. 7. Diagrama ε/lg*i* pentru reacția de electrod în mediu de HCl 10% în prezența inhibitorului de coroziune VIII 0,2%, $C_a = 61\%$

Atât în cazul boraților, cât și al fosfaților de alchilcianamină (R = $C_{12}$.....$C_{18}$) se remarcă următoarele aspecte:

- potențialul de coroziune (măsurat după 15 min, de la introducerea electrodului în soluția studiată) s-a deplasat ușor spre valori electronegative comparativ cu materia primă;

- curentul de coroziune este modificat în prezența inhibitorilor testați, fiind de circa 10 ori mai mic decât în absența acestora;

- gradele de control calculate indică un proces de coroziune, ce se desfășoară cu un proces preponderent catodic cu un control catodic $C_c$ de 60% (pentru fosfați și 70 - 85% pentru boratii de alchilcianamină);

- controlul catodic ridicat căruia i se ascociază și eficiența de inhibiție (E%) mare, cu valori peste 90% indică faptul că toți acești inhibitori acționează ca inhibitori catodici prin chemosorbție pe suprafața metalică, aceasta duce la scăderea densității de curent de schimb pentru reacția catodică a procesului de coroziune și implicit la frânarea vitezei de coroziune a oțelului testat.

Pe baza testelor efectuate în mediu de HCl 10% se pot face unele recomandări privind domeniul de utilizare a boraților și, respectiv, a fosfaților de alchilcianamină ca de exemplu: pentru acidizarea sondelor, băi pentru decapare rapidă, când se reduce durata de decapare și se micșorează pericolul de fragilizare a OL 37, dezincrustare la rece etc.

## Concluzii

Eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 10%) pe OL 37 determinată de boratii și fosfații de alchil ($C_{12}$ - $C_{18}$) cianamină în domeniul de concentrații de 0,025 - 0,2%, se situează peste 91%, ajungând peste 99,50% pentru fosfații de alchilcianamină (la 0,2%). Acești inhibitori acționează ca inhibitori catodici asigurând un grad de protecție catodică de peste 70%, în funcție de structură și concentrație.

Boratii și fosfații de alchilcianamină (-$C_{12}H_{25}$, în special) se recomandă ca inhibitori de coroziune catodici pentru protecția OL 37, în mediu de HCl 10%, în concentrații cuprinse între 0,025 - 0,20%.

## Bibliografie


1 CREȚU, S., ANTONESCU, I. și COJOCARU, V., Metalurgia, **38**, nr. 7, 1986, p. 357
2 CREȚU, S., PĂRĂUȘANU, V. și SÎRBU, P., Industria ușoară, **38**, nr. 8, 1987, p. 359
3 CREȚU, S., COJOCARU, V. și FRĂȚILĂ-COTAR, M., Industria Ușoară, **35**, nr. 10, 1988, p. 397
4 CREȚU, S., PĂRĂUȘANU, V, SÎRBU, P., Industria Ușoară (PC), **35**, nr. 8, 1988, p. 306
5 CREȚU, S., ILIUȚĂ, I., AVRAM, R. și CRÎNGUȘ, E., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 5, 1985, p. 435
6 CREȚU, S., ILIUȚĂ, I. și COTAR-FRĂȚILĂ, M., Buletin IPB, tom L, 1988, p. 87
7 CREȚU, S., VIȘAN, S., TOMESCU, M. și BADEA T., Rev. Chim (București), **45**, nr. 1, 1994, p. 68
8 LUPU, A, CONSTANTINESCU, M și DRIMUȘ, I., Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor, Ed. Tehnică, 1987, p. 110,169,209


Intrat în redacție: 13 I 1993

**Fosile biochimice X**

Deşi nu este posibil întotdeauna să fie stabilit cu precizie momentul în care o anumită structură suferă o modificare semnificativă, unele modificări ale unor structuri sunt deosebit de elocvente prin însuşi faptul producerii lor. Uneori este însă posibil ca aceste modificări să fie raportate la anumite situaţii bine definite, ceea ce face posibilă stabilirea anumitor cronologii evolutive de reacţie. O asemenea situaţie încearcă să fie prezentată în figura 1 în care sunt evidenţiate câteva structuri particulare, în care se vor putea urmări interferenţele unor linii metabolice.

În ordinea prezentării lor compuşii din figura 1 sunt: (I)-feniculina, din uleiul de molură; (II)-elemicina, din uleiurile eterice de Manila-elemi, Cinnamomum camphora, Melaleuca bracteata şi din uleiul eteric de rizomi de Acorus calamus; (III)-diapiol, din uleiul eteric de Ligusticum scoticum, Laurelia serrata, Orthodon formosanum, Crithmum maritimum, Anethum şi Bamba; (IV)-cloroforina, din lemnul de Clorofora excelsa; (V) şi (IV)-derivaţi stil benici glicozilaţi (în poziţiile indicate prin asterisc) care se găsesc, primul în frunzele de Eucaliptus sideroxylon, iar al doilea în rădăcini de Rheum rhaponticum şi emodi, în rizomi de Polygonum multiflorum şi în frunze de Eucaliptus sideroxylon; (VII) şi (VIII) în Pinus sp. (fiind glicozilaţi în poziţiile marcate prin asterix).

Considerarea compusului I impune câteva observaţii asupra structurii sale, din care se vor putea desprinde şi anumite concluzii de oarecare importanţă. Pentru aceasta însă este necesar să se facă o anumită corelare cu o altă structură. Este vorba despre alcoolul *p*-hidroxicinamilic, primul monomer al lignineі deţinătorul unei poziţii incontestabile de fosilă biochimică. Este vizibilă în raport cu acest compus o schimbare structurală, care afectează deopotrivă atât reactivitatea nucleară, cât şi cea catenară. În privinţa catenei s-a produs o schimbare care, de fapt nu anulează reactivitatea catenară, cel puţin putem spune că o reduce la minimum. Transformarea constă în eliminarea (reductivă) a grupei -OH a structurii de alcool alilic. În acest fel cuplajul catenar este abolit, cel puţin în parte, prin eliminarea funcţiunii OH foarte reactive. În fine considerând modificarea produsă la nucleu trebuie subliniat faptul că aceasta se face prin deturnarea reactivităţii grupei -OH fenolice spre un metabolism cu totul deosebit. Este vorba de un proces de izoprenilare. În acest fel compusul (I) se găseşte lipsit de posibilitatea glicozilării care i-ar mări solubilitatea şi în acelaşi timp ar menţine reactivitatea grupei -OH fenolice la

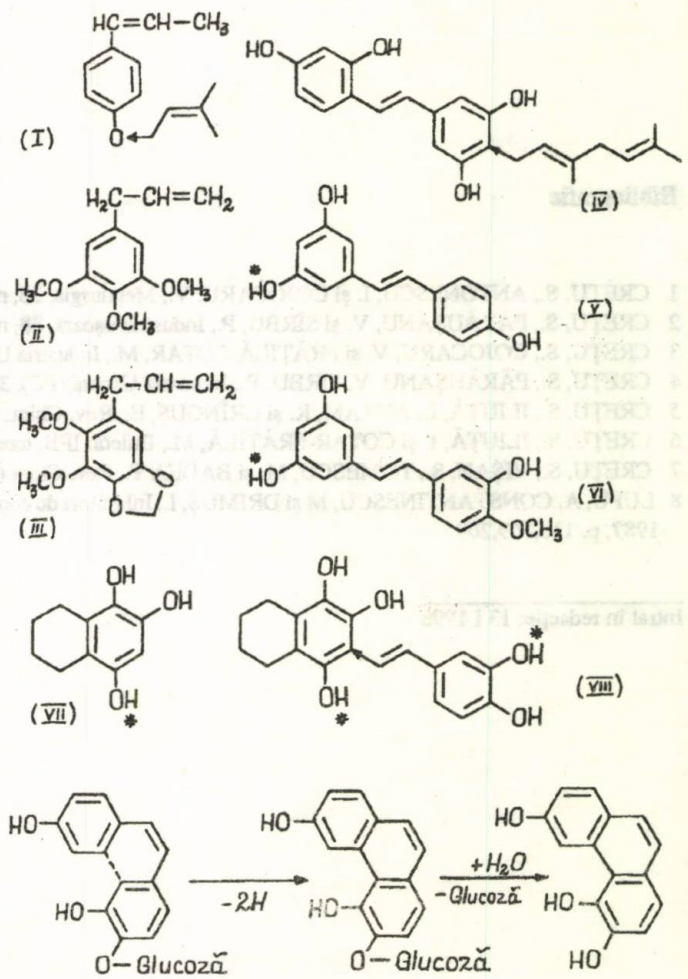



Figura 1

nivelul necesar reacţiilor de policondensare ale formării ligninei. Se poate afirma că este vorba de un punct de întâlnire al momentului de început al metabolismului ligninei cu metabolismul izoprenic. Remarcabil rămâne însă faptul că ambele procese, reducerea grupei -OH catenare şi blocarea izoprenilantă a grupei -OH fenolice, converg spre un acelaşi rezultat abolirea totală a reactivităţii monomerice. Compusul este o fosilă de contact (al celor două metabolisme: ligninic şi izoprenic) dar este în acelaşi timp şi o fosilă de degradare, căci alcoolul *p*-hidroxi cinamilic, el însuşi o autentică fosilă biochimică îşi găseşte structura degradată până la eliminarea definitivă din câmpul reactivităţii originare. O situaţie similară se observă şi în cazul compuşilor (II) şi (III), cu deosebirea că procesul degradării reactivităţii catenare este mult mai pronunţat printr-o izomerizare a cărei consecinţă este îndepărtarea maximă a legăturii duble faţă de nucleu. Prin această izomerizare îndepărtarea posibilităţilor de reacţie de tip ligninic devine definitivă. Asupra reactivităţii nucleare se observă pentru compusul (II), o manieră similară de blocare eterificantă numai că în această situaţie blocantul este o grupă $-CH_3$, adică este vorba de o metilare interdictivă. Aceasta, ca şi în cazul precedent, anulează atât posibilitatea amplificării solubilităţii compusului, cât şi reactivitatea grupei -OH într-un eventual proces ulterior de policondensare de tip lignifiant. Este de remarcat faptul că acest compus (II), exceptând procesul catenar de modificare şi metilarea grupării -OH mediane, este imaginea deformată a alcoolului sinapic. Un asemenea proces deformativ, care face din compusul (II) o fosilă de degradare, nu putea să-şi aibă originea decât în etapele timpurii ale formării alcoolului sinapic, atunci când căile metabolice încă nu dobândiseră cuvenita stabilitate. Să se reţină, de asemenea, faptul că o asemenea situaţie moştenită dintr-o etapă relativ timpurie a evoluţiei, a putut fi reţinută pe fondul unei realităţi fiziologice favorizante. Este vorba de faptul că acest compus se găseşte în lemnul unor plante aflate la începutul evoluţiei angiospermelor în partea cea mai veche a primei etape (dicotiledonate, magnoliales, Lauraceae) sau în organele unor plante ierbacee la care în afara poziţiei taxonomice (deosebit de importantă şi ea) un cuvânt greu de spus îl are faptul că metabilismul ligninei are un cuvânt destul de slab de spus. În privinţa compusului (III) -diapiolul cele spuse pentru compusul (II) sunt în cea mai mare parte valabile cu o remarcă asupra a două elemente. Blocarea oxidrilului fenolic este mult mai fermă, el fiind încorporat unei pentaheterociclu, deosebit de interesant prin aceea că formarea sa atestă manevrarea unui carbon $C_1$ echivalent formaldehidei (compusul chiar fiind un derivat formaldehidic). Această derivativizare este destul de frecventă în regnul vegetal dar, evident, ea se abate de la modelul metilant sau izoprenilant. Este un punct de confluenţă cu metabolismul formaldehidei. Metilarea celorlalte două grupe OH fenolice probează faptul că este vorba despre o situaţie intermediară, când se întâlnesc în aceeaşi moleculă două mijloace diferite de realizarea aceluiaşi scop. Compusul (III) este şi din acest punct de vedere o fosilă biochimică. Desigur asupra consecinţei negative a prezenţei punţii metilenice asupra reactivităţii ligninice nu este cazul să se insiste. Ar trebui însă reţinut faptul că atât legarea celor două grupe -OH vecine la aceeaşi punte $-CH_2-$ cât şi metilarea următoarelor două grupe -OH vecine constituie în acelaşi timp şi acte structurale interdictive antichinonice, sau altfel spus derivativizării de protecţie antichinonice. În această situaţie este exclusă atât formarea structurilor orto cât şi a celor para benzo-chinonice (poate o conduită metabolică moştenită din metabolismul monomerilor ligninici, care se desfăşoară în condiţii oxidative-dehidrogenante bine cunoscute). Revenind la problema fosilelor de contact trebuie remarcat faptul că dintre cei trei compuşi prezentaţi compusul (I) este fosilă de contact. Cu alte cuvinte interferenţele metabolice, nediferenţierile, se produc de regulă în primele etape ale evoluţiei. O asemenea situaţie se poate constata şi în cazul compusului (IV) un reprezentant a unei categorii destul de restrânse de compuşi: compuşii stilbenici. Aceştia sunt deosebit de caracteristici gimnospermelor (chiar celor mai primitive, Pinales). Pentru compusul (IV)-cloroforina, se constată existenţa unei structuri mixte între cea stilbenică şi cea izoprenică. Aceasta este o situaţie care defineşte statutul de fosilă de contact al

compusului (IV). Structura sa este rezultatul alchilării scheletului stilbenic. Dacă aceasta s-a făcut prin două procese succesive, adică printr-un mecanism de elongaţie poliizoprenică sau printr-un singur proces printr-o operaţie de geranilare, structura compusului (IV) nu poate spune prea mult. Este însă de reţinut faptul că ne găsim în prezenţa unei structuri hibride între o linie metabolică practic abandonată (sau în orice caz care nu a cunoscut o dezvoltare notabilă) şi o linie metabolică la care se observă totuşi o dezvoltare apreciabilă până în prezent. Reţinem faptul că nici derivaţii izoprenici ai eventualilor produşi de reacţie a stilbenilor (i.e. derivaţi fenantrenici) nu sunt încă descrişi până în prezent. Cu totul particular este faptul că izoprenilarea deşi urmează regula generală (aceea de a se produce în poziţia orto faţă de grupa fenolică -OH) are loc totuşi într-o poziţie particulară - poziţia para faţă de legătura dublă stilbenică (aceasta este ocupată de regulă, în hidroxi-stilbeni de către gruparea OH). Un asemenea schelet tetra-hidroxi-stilbenic se regăseşte la un taxon destul de evoluat şi anume la Veratrum, dar aceasta după o evoluţie destul de îndelungată. Revenind însă la chestiunea compuşilor stilbenici este deosebit de semnificativ faptul că ei sunt foarte răspândiţi în gimnosperme şi ceea ce este încă şi mai semnificativ, în conifere (în mod special în pinaceae). Acest fapt ne îndreptăţeşte (alături de imposibilitatea de a constata o dezvoltare semnificativă a metabolismului lor la taxonii superiori) să conchidem că ne găsim în prezenţa unui grup de compuşi din categoria fosilelor biochimice. De altfel, dacă vom considera compuşii (V) şi (VI) foarte caracteristici şi abundenţi în cazul frunzelor de Eucaliptus sideroxylon (care este un angiosperm relativ inferior, adică un dicotiledonat), este posibil să se facă observaţia că poziţiile hidroxilice glicozilabile (marcate în figura 1 prin asterisc) şi aflate în poziţia meta faţă de legătura dublă, adică faţă de catenă au cea de a doua grupă -OH fenolică nu în poziţia orto ca la compusul (VIII) ci în poziţia meta (absolut caracteristică principiilor de structură a monomerilor ligninici). În schimb în cel de al doilea nucleu benzenic există (liberă sau metilată) o grupare para -OH fenolică. La taxonii superiori, cum ar fi Polygonum şi Rheum (dar ca variantă şi la Eucaliptus), gruparea para hidroxilică este metilată în timp ce la Eucaliptus gruparea este nemetilată. Acest fapt îşi are importanţa sa în legătură cu posibilitatea unei izomerizări destul de interesante, care ar putea avea loc în cazul celor doi compuşi. Este vorba de realizarea prin izomerizare a unor compuşi din categoria orto- (în cazul unor compuşi) şi para- numai în cazul compuşilor (V) - chinometanici. O asemenea izomerizare face parte dintre cele mai interesante posibiltăţi de reacţie şi existenţa în natură a unor derivaţi *p*-chino-hidroximetanici a fost deja arătată [1]. Este însă destul de probabil ca această direcţie de reacţie să nu fie întru totul străină de o altă posibilitate de reacţie a stilbenilor naturali: formarea dehidrogenantă a structurilor fenantrenice aşa cum se arată în figura 1. Este însă de asemenea de reţinut şi posibilitatea formării deshidratante a fenantrenilor prin eliminarea unei molecule de apă între gruparea -OH, aflată în poziţia orto- faţă de catena etilenică, şi atomul de hidrogen, din cel de al doilea nucleu benzenic, aflat de asemenea în poziţia orto faţă de catena etilenică. De remarcat faptul că atât dehidrogenarea, cât şi deshidratarea, pentru a conduce la formarea unui derivat fenantrenic, necesită conversia la izomerul cis, ori adoptarea unei structuri care să elimine impedimentul steric reprezentat de configuraţia trans. Pe de altă parte însă, anticipând, trebuie să fie remarcat faptul că existenţa structurilor fenantrenici este cu mult mai caracteristică gimnospermelor şi în modul cel mai amplu coniferelor. Fără a putea conchide în mod ferm este totuşi destul de corect să admitem că structurile hidroxistilbenice sunt caracteristice coniferelor, constituite o fosilă biochimică şi pot fi cu foarte mare probabilitate punctul de plecare al sintezei compuşilor fenantrenici. În ceea ce priveşte metabolismul coniferelor reţinem, de asemenea, ca foarte caracteristică şi totodată ca autentice fosile biochimice compuşii (VII) şi (VIII), prezenţi în toate speciile de Pinus sub forma glicozizilor lor (în poziţiile hidroxilice marcate prin asteriscuri). Există deci pentru compusul (VIII) două asemenea forme glicozidice. În situaţia compuşilor (VII) şi (VIII) se impune observaţia că aceştia sunt derivaţi tetralinici, o situaţie care în cursul evoluţiei nu se întâlneşte nici până acum, nici de acum înainte

(înţelegând prin acum momentul evolutiv Pinus). Realizarea unei sinteze ca cea a compusului (VII) este destul de particulară şi raţiunea practicării ei trebuie căutată indiscutabil în domeniul individualităţii biochimice a coniferelor. Naftochinonele însă vor mai fi prezente uneori în cursul evoluţiei angiospermelor însă, în situaţii destul de limitate. Compararea structurii celor doi compuşi sugerează existenţa unui proces alchilant în cazul compusului (VIII) care, fiind un derivat al compusului (VII), este posibil să se fi format din acesta printr-o substituţie în singura poziţie disponibilă a nucleului aromatic (aşa cum sugerează în figura 1 săgeata prin care este marcată legătura simplă a catenei etilenice la nucleul tetralinic). Glicozilarea nucleelor tetralinice are semnificaţia primară a solubilizării, pentru a facilita ridicarea generală a reactivităţii şi mobilizării, dar şi semnificaţia secundară a dirijării unui proces de reacţie ulterior. În acest ultim sens glicozilarea este un proces opţional prin care este blocată gruparea fenolică OH care materializează potenţialul de reacţie *p*-chinogen. Pe această cale se deblochează potenţialul de reacţie *o*-chinogen inhibat de posibilitatea mai mare a formării unei structuri *p*-chinonice. Cu toate că rare, opţiunile orto-chinonice sunt totuşi cunoscute şi ele au şi fost prezentate de altfel [2]. Dar în acele situaţii nivelul evolutiv inferior al taxonului era de natură să constituie o suficientă explicaţie a unei asemenea opţiuni din partea sistemului care de altfel şi acţiona cu mijloace sintetice relativ modeste şi care presupuneau reacţii simple. O situaţie asemănătoare din punctul de vedere al rezultatului (opţiunea o-chinonică) dar net diferită din punct de vedere al mijloacelor este prezentată în figura 2.

În figura 2 se prezintă posibilităţile conversiei unui compus stilbenic la derivat fenantrenic (A), prin deshidratare, la derivat *o*-chino-metanic (B) şi la derivat *p*-chino metanic (C), prin izomerizare. Se prezintă de asemenea două cazuri de opţiune *o*-chinonică în cazul derivaţilor naftalinei. Este vorba de compuşii (IX) - dunionă, din frunzele de Streptocarpus dunnii şi (X) -biflorină, din Capraria biflora. Aşa cum se observă cu uşurinţă în această situaţie formarea sistemului *o*-chinonic, spre deosebire de compuşii (VII) şi (VIII), nu numai că a fost o posibilitate selectată, dar chiar a devenit o realitate. Structurile compuşilor sunt însă deosebit de particulare şi pun anumite probleme destul de interesante. Astfel, în cazul compusului (IX) se produce, ca şi în cazul compusului (VIII) un proces alchilant (evidenţiat în figura 2 prin săgeata ce reprezintă legătura simplă rezultată din procesul alchilării), care se produce exact în aceeaşi poziţie (poziţia 3), de altfel unica liberă. Imobilizarea grupei OH din poziţia 4 se face printr-o eterificare. Aceasta poate fi însă rezultatul teoretic al adiţiei grupei -OH la una din legăturile duble ale izoprenului. Care este ordinea proceselor alchilare-hidratare sau hidratare-alchilare, este destul de greu de spus. În orice caz compusul (IX) este o veritabilă fosilă biochimică prin următoarele sale elemente structurale: a) conţine elemente ale metabolismului izoprenic şi ale celui naftochinonic;

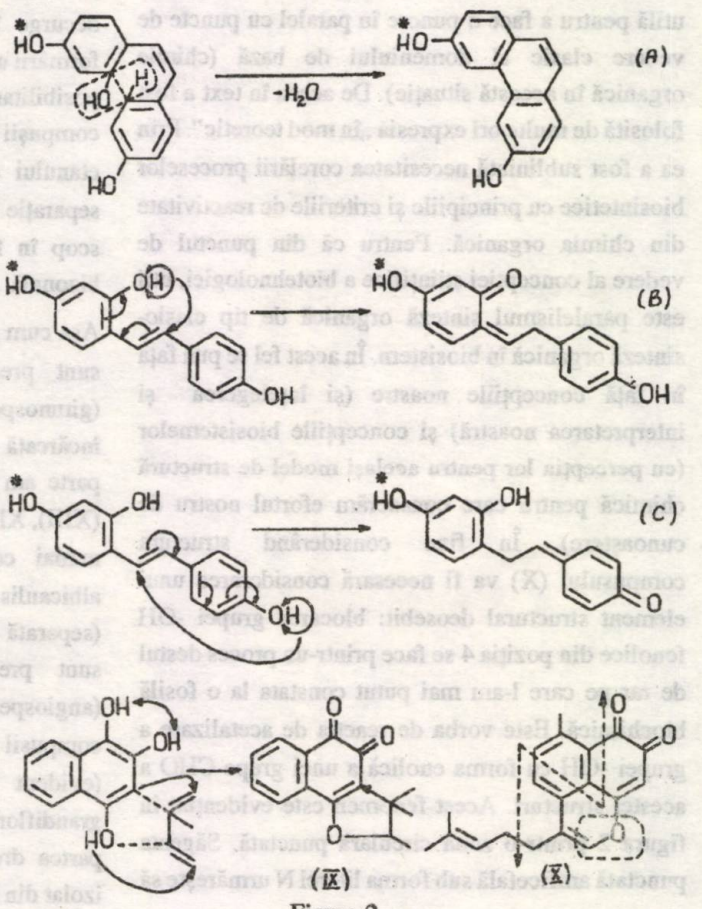



Figura 2

b) conţine manifestarea opţiunii *o*-chinonice a biosistemului; c) conţine o alchilare de tip fosil ca şi în cazul compusului (VIII), adică în poziţia 3; d) conţine o structură ciclică în care unitatea izoprenică acilează nucleul aromatic într-un mod extrem de rar (şi deci abandonat de evoluţie) în timp ce legătura oxigenului se face şi ea tot într-un mod excepţional (de obicei atomul de oxigen leagă atomul de carbon legat acum la nucleu iar nucleul fixează atomul de carbon al grupei metil). De altfel în figura 2 este prezentată schematic, formarea teoretică a compusului (IX) pornind de la 1,2,4 trihidroxi naftalină şi izopren. Liniile punctate definesc viitoarele valenţe formate prin adiţie la cele două legături duble izoprenice, iar săgeţile curbe definesc transferul atomilor de hidrogen către extremităţile sistemului dienic. Săgeata amficefală evidenţiază eliminarea oxidativă a celor doi atomi de H hidroxilici. Schema fiind globală, este evident că ea nu poate prezenta nici secvenţialităţile procesului şi nici nu ţine seama de intermediarii care participă la desfăşurarea proceselor biochimice. Practicarea acestei reprezentări este utilă pentru a face o punere în paralel cu puncte de vedere clasic al domeniului de bază (chimie organică în această situaţie). De aceea în text a fost folosită de multe ori expresia „în mod teoretic". Prin ea a fost subliniată necesitatea corelării proceselor biosintetice cu principiile şi criteriile de reactivitate din chimia organică. Pentru că din punctul de vedere al concepţiei ştiinţifice a biotehnologiei, util este paralelismul sinteză organică de tip clasic-sinteză organică în biosistem. În acest fel se pun faţă în faţă concepţiile noastre (şi înţelegerea şi interpretarea noastră) şi concepţiile biosistemelor (cu percepţia lor pentru acelaşi model de structură chimică pentru care consacrăm efortul nostru de cunoaştere). În fine considerând structura compusului (X) va fi necesară considerarea unui element structural deosebit: blocarea grupei -OH fenolice din poziţia 4 se face printr-un proces destul de rar pe care l-am mai putut constata la o fosilă biochimică. Este vorba de reacţia de acetalizare a grupei -OH cu forma enolică a unei grupe CHO a acestei structuri. Acest fenomen este evidenţiat în figura 2 printr-o zonă circulară punctată. Săgeata punctată amficefală sub forma literei N urmăreşte să materializeze sugestia faptului că pentru catena laterală ca şi pentru ciclul benzoid al structurii naftochinonice este potrivit să se aibă în consideraţie o eventuală origine izoprenică. Oricum, chiar dacă pentru structura naftalinică o asemenea idee ar putea fi respinsă, pentru catena laterală ea nu poate fi altfel decât inevitabilă. Indiferent care ar fi ultima interpretare admisibilă pentru procesul sintezei compusului (X), concluzia că el constituie o fosilă biochimică prin întrunirea unor elemente de metabolism izoprenic şi de metablism *o*-naftochinonic pare să fie corectă. Spre deosebire de compusul (IX), la care o izomerizare în favoarea structurii *p*-chinonice încă ar fi posibilă, în cazul compusului (X) o asemenea posibilitate este exclusă. Revenind la chestiunea derivaţilor stilbenici, sau mai general vorbind la chestiunea derivaţilor de tip $C_6(Ar)$-$C_2$-$C_6(Ar)$, se impune precizarea că a fost considerată (şi va mai fi considerată şi în continuare) problema potenţialului chinogen al compuşilor, deoarece problema sintezei acestor compuşi pare a fi destul de ferm legată de problema sintezei monomerilor ligninei (care decurge în condiţii susceptibile de a fi cauza formării unor structuri chinonice). Discutând despre posibilitatea formării compuşilor antracenici din compuşii stilbenici sau din compuşi ai 1,2 difenil-etanului este necesar să se opereze o anumită separaţie în raport cu taxonii consideraţi. În acest scop în figura 3 se face o prezentare sinoptică bizonală.

Aşa cum se poate observa în prima parte a lucrării sunt prezentaţi compuşii izolaţi din conifere (gimnospermae). Pentru a face o discuţie mai puţin încărcată de consideraţii taxonomice, în această parte am prezentat de fapt compuşii (XI), (XII), (XIII), XIV) şi (XVI) izolaţi toţi din Pinus griffithii, numai compusul (XV) fiind izolat din Pinus albicaulis şi pentaphylla. În cea de a doua parte (separată de prima printr-un ax punctat orizontal sunt prezentaţi compuşi izolaţi din foioase (angiospermae). În partea stângă sunt prezentaţi compuşii (XVII) şi (XIX) izolaţi din rădăcina (evident partea lignificată) de Veratrum grandiflorum (care este un monocotiledonat), iar în partea dreaptă sunt prezentaţi compuşii (XVIII), izolat din lemnul de Pterocarpus santalinus; (XX) şi

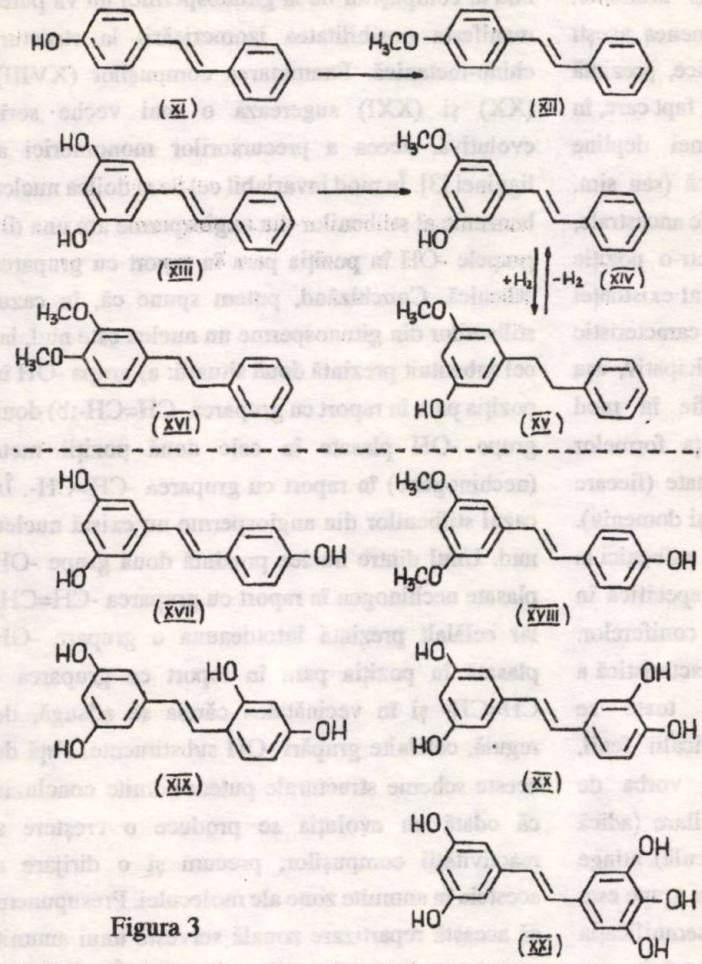



Figura 3

(XXI), izolaţi din lemnul de Voucapoua macropetala (ambii taxoni fiind dicotiledonaţi). Este vizibil faptul că în cazul gimnospermelor (conifere), în mod caracterisitc unul dintre nucleele benzenice este nesubstituit, în timp ce în cel de al doilea sunt prezente una sau două grupe -OH fenolice, de multe ori blocate prin procese de metilare. În cazul perechii (XI)-(XII) metilarea are un caracter interdictiv în raport cu posibilitatea activării compusului (XI) prin izomerizare la structura *p*-benzo-chino-metanică. În privinţa compusului (XVI) metilarea este interdictivă atât pentru formarea unei structuri *p*-benzo-chino-metanice, dar în acelaşi timp şi pentru formarea unei structuri orto-chinonice. Dacă se va considera compusul nemetilat corespunzător compusului (XVI) se va constata că în situaţia formării unei structuri *p*-benżochino-metanice, aceasta va fi stabilizată prin închiderea unui ciclu chelatic între gruparea CO chinonică şi gruparea -OH fenolică vecină. În privinţa compuşilor (XIV) şi (XV) este posibil să se avanseze ideea că aceştia ar putea fi legaţi printr-o relaţie de interconversie. În orice caz dacă pentru formarea unei structuri fenantrenice configuraţia trans ar putea fi un impediment, compusul (XV) demonstrează faptul că închiderea ciclului ar putea fi urmată de procesul dehidrogenant. În orice caz, aparte de această posibilă sinteză fenantrenică, problema structurii fenantrenice nu ar fi nouă pentru conifere, deoarece acestea sintetizează mulţi derivaţi fenantrenici, însă pe calea metabolismului poliizoprenic. Din acest punct de vedere sinteza, la care ne referim (cea dehidrogenantă a derivaţilor stilbenici), ar putea fi considerată ca o cale metabolică relictă (adică un metabolism fosil). Totuşi, aşa cum vom arăta mai departe, acest fel de sinteză va fi preluat tot în cadrul unui metabolism în care se vor putea recunoaşte cu uşurinţă anumite fosile de contact. În ceea ce priveşte însă implicarea angiospermelor în acest fel de metabolism fenantrenic trebuie să constatăm din examinarea taxonilor inferiori (dicotiledonaţi) că în structura compuşilor produşi de aceştia, respectiv (XVIII), (XX) şi (XI) se manifestă foarte vizibil posibilitatea şi a formării unor structuri benzo-chino-metanice, de multe ori stabilizate prin chelatizări, simple, ca la compusul (XX), sau multiple ca la compusul (XXI). În privinţa angiospermelor superioare (monocotiledonate) reţinem cazul compuşilor (XVIII) şi (XIX). În ambele situaţii formarea structurii *p*-benzo-chino-metanice este o posibilitate. Ceva mai mult, în cazul compusului (XIX) este posibilă chiar şi formarea derivatului *o*-benzo-metanic, acest proces fiind chiar mult facilitat de consideraţii sterice, care apar cu suficientă claritate din formula prezentată în figura 3. Cu toate că în cazul coniferelor, atât al celor fosile cât şi al celor actuali, producerea compuşilor cu structură fenantrenică este caracteristică, ea ţine în mod ferm de metabolismul izoprenic. Compuşii la care ne referim sunt în general compuşi cu un grad apreciabil de saturare şi nu ating decât în mod cu

totul excepţional stadiul de compus aromatic, derivat fenantrenic propriu-zis. De asemenea, aceşti compuşi, datorită originii lor izoprenice, prezintă numeroase „substituţii" cu grupe metil, fapt care, în parte, şi explică imposibilitatea unei depline aromatizări. Linia de sinteză stilbenică (sau sim. difenil etanică) este una dintre variantele ancestrale, încă menţinută, dar care a rămas într-o poziţie secundară, de rezervă. Acest fenomen al existenţei poziţiei de rezervă este foarte caracteristic biosistemelor fie în mod euristic, anticipativ, aşa cum este cazul derivei genetice, fie în mod conservativ, aşa cum este coexistenţa formelor rudimentare alături de cele mai evoluate (fiecare acoperind o anumită zonă a unui acelaşi domeniu). În ceea ce priveşte existenţa derivaţilor stilbenici la angiosperme este vizibilă o trăsătură specifică în raport cu derivaţii corespunzători ai coniferelor. Derivaţii coniferilici au o repartiţie caracteristică a grupelor -OH fenolice şi anume toate se repartizează numai la unul din radicalii fenil, celălalt fiind nesubtituit. Este deci vorba de compuşi asimetrici. Gradul de hidroxilare (adică numărul de grupe -OH fenolice/moleculă) atinge valoarea maximă de 2. Metilarea acestor grupe este destul de avansată, acest fapt având semnificaţia unei legături genetice destul de strânse cu metabolismul precursorilor monomerici ai ligninei. În privinţa derivaţilor stilbenici din angiosperme se constată o creştere a gradului de hidroxilare până la 5 (fenomen paralel de altfel cu cel constatat în cursul evoluţiei precursorilor monomerici ai ligninei când creşterea este de la 1 la gimnosperme la 3 la angiosperme). Metilarea este mai puţin frecventă, iar grupele OH, în mod absolut caracteristic, se repartizează ambelor nuclee benzenice. Aşa cum la compuşii din gimnosperme există un nucleu benzenic nud (adică nesubtituit), în cazul compuşilor din angiosperme: (V), (VI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX) şi (XXI), unul din cele două nuclee benzenice este dihidroxilat, şi anume într-un mod foarte caracteristic: cele două grupe -OH ocupă cele două poziţii meta (poziţii nechinogene) în raport cu poziţia substituită prin gruparea etilenică. Aceasta este alegerea structurală făcută de angiospermae în cursul evoluţiei lor. În acest fel, deşi hidroxilat, acest nucleu (la fel ca şi cel nud al compuşilor de la gimnosperme) nu va putea manifesta posibilitatea izomerizării la structura chino-metanică. Examinarea compuşilor (XVIII), (XX) şi (XXI) sugerează o mai veche serie evolutivă, aceea a precursorilor monomerici ai ligninei [3]. În mod invariabil cel de al doilea nucleu benzenic al stilbenilor din angiosperme are una din grupele -OH în poziţia para în raport cu gruparea etilenică. Conchizând, putem spune că, în cazul stilbenilor din gimnosperme un nucleu este nud, iar cel substituit prezintă două situaţii: a) grupa -OH în poziţia para în raport cu gruparea -CH=CH-; b) două grupe -OH plasate în cele două poziţii meta (nechinogene) în raport cu gruparea -CH=CH-. În cazul stilbenilor din angiosperme nu există nucleu nud. Unul dintre nuclee prezintă două grupe -OH plasate nechinogen în raport cu gruparea -CH=CH- iar celălalt prezintă întotdeauna o grupare -OH plasată în poziţia para în raport cu gruparea -CH=CH- şi în vecinătatea căreia se adaugă, de regulă, celelalte grupări -OH substituente. Faţă de aceste scheme structurale putem admite concluzia că odată cu evoluţia se produce o creştere a reactivităţii compuşilor, precum şi o dirijare a acesteia în anumite zone ale moleculei. Presupunem că această repartizare zonală serveşte unui anumit curs determinat al reacţiilor ulterioare. În orice caz amplificarea complexităţii structurale ca şi a potenţialului de reacţie odată cu trecerea de la gimnosperme la angiosperme este un fapt concordant cu principiul creşterii potenţialului informaţional ca măsură a gradului de evoluţie a biosistemelor. Deosebit de interesantă rămâne principiul asimetriei acestor derivaţi (la stilbenii din gimnosperme un nucleu nud, la stilbenii din angiosperme un nucleu cu substituţie antichinogenă şi în ambele cazuri un nucleu cu substituţie chinogenă).

## Bibliografie


1. ZAMFIR, M, Rev.Chim. (Bucureşti), **44**, nr.3, 1993, p.280
2. ZAMFIR, M, Rev.Chim. (Bucureşti), **44**, nr.2, 1993, p.172
3. NENIŢESCU C.D. Chimie organică, vol. II, p.317, ed. aVI-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968


M. ZAMFIR

# Informaţii tehnico-ştiinţifice

## Procedeul nou FIRP/DIPR care elimină bazinele de depozitare a argilei provenite din prelucrarea rocilor fosfatice

Încă din anii '50, problemele asociate cu depozitarea argilelor fosfatice au generat eforturi de cercetare pentru a găsi metode practice şi economice pentru deshidratarea şi consolidarea acestora.

În decursul anilor au fost propuse mai multe scheme de deshidratare a argilei fosfatice, încercate şi nereuşite. Una din acestea, care a fost folosită la scară industrială, a utilizat polimeri pentru flocularea argilei, după care a urmat o schemă de separare a fazelor lichid/solid. Însă, datorită costurilor mari ale polimerilor şi ale cuvei de decantare, această tehnică a fost practicată de o singură companie (Raden and Barnett).

US Bureau of Mines a dezvoltat un procedeu de floculare cu polimeri, urmată de deshidratare pe un ciur static sau rotativ. Polimerul utilizat, în acest caz oxidul de polietilenă, produce un material argilos solid, cu precipitat floconos, care poate fi deshidratat pe un ciur. Totuşi costul polimerului şi specificitatea acestui procedeu spre anumite argile fosfatice, au făcut ca acest procedeu să nu poată fi folosit. Cu toate acestea, inspirat din fazele procesului de mai sus, Florida Institute of Phosphate Research (FIPR) a decis să înlocuiască oxidul de polietilenă cu un polimer mai puţin costisitor şi care va flocula o serie de compoziţii argiloase. Această direcţie a condus la investigarea poliacrilamidelor, care sunt ieftine şi acceptabile din punct de vedere al protecţiei mediului înconjurător, însă care tinde să dea precipitat slab floconos. S-a descoperit, totuşi, că adăugarea unui material fibros (fibre celulozice sau alte fibre), conferă destulă rezistenţă precipitatului floconos pentru a-i permite deshidratarea pe ciur.

Utilizând diferite tipuri de fibre, FIPR a cercetat o serie de metode de deshidratare fizică a argilelor floculate: sedimentare, îngroşarea suspensiei, filtrare, centrifugare, deshidratare pe ciur şi deshidratare prin percolare indusă şi consolidare. Au fost obţinute rezultate la scară de laborator şi s-au realizat probe de optimizare, de exemplu, pentru dozarea polimerului şi procentul de fibră. O instalaţie pilot remorcată a fost deplasată de la un sediu, la altul, cu scopul de a testa diferite argile.

Procedeul este descris amănunţit în articolul din revistă.

Phosphorus and Potassium, nr. 190, mar./apr., 1994, p. 21

L.P.

## Progrese în domeniul pământurilor rare

Descoperite în cursul secolului trecut, acestea au început să fie utilizate la scară industrială în anul 1885, când a fost izolat oxidul de toriu care a fost utilizat ca agent de luminescenţă în manşoanele de iluminare cu gaz. La începutul secolului XX a fost descoperită a doua utilizare şi anume pentru pietrele de brichete folosind un amestec piroforic de pământuri rare.

Dar adevărata pornire a industriei de pământuri rare s-a realizat în anul 1960 prin dezvoltarea unui procedeu de separare lichid-lichid, putându-se obţine purităţi de 99,999%. Au apărut atunci, succesiv, noi domenii de utilizare, în special în următoarele sectoare: cracare catalitică, televizoare color (ytriu şi europiu), azbest (samarin-cobalt) şi mai recent lămpile tricromatice, w baterii care se pot reîncărca ($LaNi_5$) şi recipienţi pentru cataliză. În anul 2000 se prevede dezvoltarea pământurilor rare în fabricarea supraconductorilor. Societatea Terres Rares (STR) care a fost înfiinţată în 1919 la Serquigny, s-a unit cu grupul Rhône - Poulenc în 1975. În prezent grupul francez produce 10 000 t/an pământuri rare în patru sedii şi anume: La Rochelle, în Franţa, Freeport şi Phoenix, în SUA şi Nihama în Japonia. În 1992, această activitate a reprezentat 1% din cifra de afaceri totală a grupului Rhône - Poulenc.

Compania Rhône - Poulenc furnizează 80% din cantitatea de ceriu pentru recipiente catalitice în Statele Unite şi 75% în restul lumii.

Repartiţia valorică a cererii pe plan mondial a pământurilor rare, pe domenii de utilizare este următoarea: luminescenţă 41%, în industria sticlei şi ceramicii 18%, azbest 16%, metalurgie 13%, cataliză 9% şi altele 3%. Repartiţia în volum a cererii este următoarea: cataliză 38%, metalurgie 26%, sticlă şi ceramică 23%, altele 13%. Pământurile rare cuprind: scandiu, ytriu şi lantanul, ca şi familia lantanidelor până la luteţiu, precum şi ceriu şi toriu. Întotdeauna asociate, acestea se găsesc în peste 250 minereuri, din care numai ~ 10 sunt exploatabile economic. Printre acestea, se poate menţiona Bastnaesitul (fluorocarbonatul de pământuri cerice conţinând o cantitate mică de pământuri ytrice şi toriu, a căror singură sursă, mai importantă, este exploatată prin Molycorp la Mountain Pass în California), Monazitul (fosfat de pământuri cerice, ytrice şi toriu), Xenotimul (fosfat de pământuri ytrice bogate în ytriu) şi Loparitul (niobotitanatul de pământuri cerice), toate patru reprezentând 90% din necesarul pe plan mondial. Rezervele mondiale sunt de aproximativ 85 mil. t (exprimate în conţinut de oxid de pământuri rare), din care jumătate sunt în China, 15% în SUA, 6% în Australia şi 3% în India.

Piaţa mondială este dificil de estimat, oscilând, după surse, între 2 şi 5 mrd. franci francezi faţă de un consum de 30 000 - 40 000 t/an în ultimii 10 ani.

Informations Chimie, nr. 357, apr. 1994, p. 70

L.P.

**Un nou sistem de protecţie a mediului înconjurător în instalaţiile de acrilonitril**

Instalaţia de producere a acrilonitrilului aparţinând firmei DSM Chemicals & Fertilizers cu sediul la Geleen, a primit autorizarea BS(British Standards)-7750 pentru sistemele sale de protecţie a mediului înconjurător. Această aprobare, care, după grupul DSM constituie o premieră mondială, se înscrie într-un program de control mai general de garantare a calităţii, securităţii şi de protecţie a mediului. Această autorizare permite dovedirea în faţa organismelor oficiale, că sistemele pot răspunde la toate exigenţele. Se menţionează că nu există încă autorizarea ISO pentru sistemele de protecţie a mediului înconjurător şi că norma britanică BS - 7750, publicată în martie 1992, este considerată ca una din cele mai severe, în acest domeniu.

Informations Chimie, nr. 357, apr. 1994, p. 135

L.P.

**Purificarea hidrogenului din rafinării prin procedeu criogenic**

Procedeul constă în separarea criogenică a gazelor reziduale conţinând de la 30% la 70% $H_2$ şi/sau 15%-30% hidrocarburi lichide (etan, propan, olefine) şi purificarea acestora. Gazele la ≥ 400 psi sunt răcite pentru a se apropia de temperatura hidratului pentru a condensa $H_2O$; apoi se usucă la > 1ppm. Gazul de admisie este parţial condensat în vederea recirculării fluxului de produs; fracţiunile de lichid condensat sunt separate şi hidrogenul este concentrat la 90% - 98% (între - 245°F şi - 280°F). Răcirea este produsă prin reducerea fluxului de hidrocarburi condensate.
Recuperarea hidrogenului prin procedeu criogenic este indicată datorită nivelului moderat de impurităţi (30%-70%) şi pentru necesitatea recuperării hidrocarburilor lichide.

Hydrocarbon Processing, International Edition, 12, apr. 1994, p. 81

L.P.

# Brevete

## ADITIVI MULTIFUNCŢIONALI PENTRU UNSORI CONSISTENTE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE

Brevet RO. nr. 105 028
Int. Cl.[5]: C 10 M 135/18

Invenţia se referă la aditivi antiuzură, pe bază de săpunuri metalice, bentonitice şi siliconice şi la procedeul de preparare a acestor aditivi.
Aditivii sunt constituiţi din alchilmetilditiocarbamaţi de plumb, obţinuţi prin reacţia unei alchilmetilamine, în care radicalul alchil conţine 8-16 atomi de carbon, cu sulfura de carbon şi NaOH, urmată de un schimb ionic cu o sare de plumb.
Aditivii obţinuţi, conform invenţiei,prezintă următorul avantaj:
- posedă proprietăţi antiuzură, de extremă presiune şi antioxidanţi pentru unsori consistente.

# Conjunctură economică

**Producţia de fibre chimice pe plan mondial în 1993**

Ritmul de creştere a producţiei mondiale de fibre chimice a scăzut puţin în anul 1993, însă producţia a crescut cu 2%, ajungând la 20,3 mil.t, Asia mărindu-şi participarea la 40% din total.

Producţia mondială de fibre sintetice a crescut cu 2%, la 17,6 mil.t mărindu-şi participarea pe piaţa mondială la 87%.

Producţia mondială de fibre celulozice a scăzut la 2,7 mil.t. După o creştere de 3% în anul 1992, producţia de fibre chimice din Europa de vest a scăzut cu 5% în 1993 la 3,3 mil.t sau 16% din piaţa mondială. Statele Unite, după o perioadă de stagnare şi-au mărit producţia cu 2% în 1993, ajungând la 3,9 mil.t şi participând pe piaţa mondială, cu 19%. Producţia Japoniei a scăzut cu 5%, la 1,7 mil.t, participarea pe piaţă stagnând la 9%.

Următoarele trei principale producătoare de fibre chimice, pe plan mondial sunt:Taiwan, Coreea de Sud şi China, care şi-au mărit producţia cu 8% în 1993, iar participarea lor (în total) în cadrul producţiei mondiale, cu ~ 30%.

Restul ţărilor, pe plan mondial, însumează 56% din producţia mondială de fibre chimice. Dintre acestea, ţările Asiei de sud-est deţin 40% din producţia mondială, Europa de est 7%, America Latină 5% şi restul ţărilor 4%.

În ceea ce priveşte fibrele sintetice, producţia mondială de fibre filamentare a crescut cu 4% iar participarea în cadrul producţiei mondiale, a crescut la 49%. Producţia de fibre filate (51% din total) a crescut numai cu 1%. Producţia de fibre poliesterice a crescut cu 4% în 1993, deţinând participarea cea mai mare în cadrul producţiei mondiale de fibre sintetice, de 58%.

Producţia de fibre poliesterice a scăzut cu 6% în Europa de vest, cu 5% în Japonia şi a stagnat în Statele Unite, însă în restul zonelor a crescut cu 7%.

Pe plan mondial, atât producţia de fibre poliamidice, cât şi cea de fibre acrilice nu au înregistrat în 1993 o creştere. Totuşi producţia de fibre poliamidice a crescut în Statele Unite cu 4% şi o serie de instalaţii pe plan mondial au produs, în total, mai mult cu 2%. În acelaşi timp însă, producţia Europei a scăzut cu 8% şi cea a Japoniei cu 10%.

În Statele Unite producţia de fibre acrilice a scăzut cu 1% iar în Europa de vest şi Japonia a scăzut în total cu 5%. În restul ţărilor, producţia a crescut, în total cu 4%.

Alte fibre sintetice, îndeosebi cele polipropilenice, au înregistrat o creştere a producţiei în toate regiunile, pe primul loc fiind S.U.A. cu peste 5% iar restul ţărilor, în total cu 7%.

În Europa de vest livrările de fibre chimice au scăzut, în anul 1993, cu 4%, fiind unul din cei mai dificili ani pentru industria de fibre chimice din această regiune, după cel de al doilea război mondial. Producţia textilă a scăzut cu 7%, patru ani consecutiv. Totuşi, se menţionează că situaţia s-a stabilizat în a doua jumătate a anului 1993. Producătorii de fibre au fost afectaţi şi datorită scăderii cu 15% a producţiei de automobile.

Producţia de vehicule comerciale a scăzut cu 20%, în timp ce producţia de anvelope a scăzut cu 16% deşi cererea a crescut cu 5%.

Vânzările producătorilor din Europa, pe pieţele interne, au scăzut cu 5% în 1993, în timp ce exporturile s-au diminuat înainte de 1993. În medie, gradul de utilizare a capacităţilor a fost mai scăzut decât în 1992. Presiuni deosebit de puternice asupra preţurilor au fost înregistrate până la sfârşitul anului şi devalorizarea unor valute forte în Europa a influenţat competiţia.

European Chemical News,**61**, nr.1611, 1994, p.16

L.P.

**Situaţia exportului şi importului de etilenă şi propilenă pe plan mondial**

Comerţul internaţional în domeniul etilenei, propilenei şi butadienei s-a mărit cu 300% după anii '70, de la un total de 600 000t în 1980 la 2,5 mil. în 1992.

Se prevede însă că această tendinţă să se schimbe în anii '90, deoarece dezvoltarea pieţelor cuplată cu noile surse de aprovizionare din zona Asia-Pacific modifică fundamental direcţia creşterii din anii '80.

În anul 1992 livrarea etilenei, provenită din sursă primară marină, a totalizat 947 000 t în scădere moderată faţă de anul 1991 şi s-a remarcat astfel prima inversare a creşterii din 1980. Comerţul însă se prevede să crească la 1,3 mil.t până în 1995. Din 1995 comerţul va fi influenţat de cererea limitată cu un nivel al schimburilor în descreştere în domeniul etilenei provenite din sursă marină, însă dimensiunea scăderii va depinde de sincronizarea cu punerea în funcţiune a unor noi instalaţii de cracare. Dacă va exista o întârziere în punerea în funcţiune a acestor instalaţii în 1995-1996, atunci livrările pot rămâne la nivelul de 1,3 mil.t până în 1998. Cererea în India şi Indonezia se prevede să continue, menţinând poziţia Asiei ca principal importator de etilenă până în 1997 şi probabil şi mai târziu. India a importat 167 000 t şi Indonezia 156 000t în 1992.

În 1992 această regiune totaliza numai 11% din cererea totală de etilenă. În ceea ce priveşte preţurile, numai producătorii din Orientul Îndepărtat şi Orientul Mijlociu au exportat profitabil etilenă în Indonezia - fiind luate în considerare costurile variabile şi transportul încărcăturii. Europa de vest se pare că va continua să importe etilenă. În 1992 importul a fost de 156 000 t. Croaţia va avea un

necesar mare de etilenă din sursă marină, însă nici o altă țară din Europa centrală și de est nu va fi cuprinsă în programul de livrări înainte de 1997. Exporturile din America de Sud spre Europa de vest vor continua și totodată cantități importante de etilenă vor fi expediate în interiorul Americii de Sud, și anume: Mexicul și Venezuela vor exporta în Argentina și posibil și în Brazilia.

Comerțul cu propilenă din sursă marină este dominat de exporturile Statelor Unite. Astfel, în anul 1992, S.U.A. a exportat 554 000 t, predominant material produs în rafinării. În total, expedierile de propilenă au crescut la 971 000t în 1992 de la 935 000t în 1991. Se prevede ca aceste exporturi să rămână la același nivel până la sfârșitul decadei. S-ar putea să crească însă până la 1,2 mil. t, dacă proiectele pentru noile instalații de cracare vor fi realizate.

Surplusul Europei de vest ar putea fi agravat pe termen scurt prin punerea în funcțiune a noi rafinării și a unor instalații de dehidrogenare, însă pe termen lung cererea mare va face această regiune o mare importatoare din 1995 înainte.

Chem Systems prevede că în 1997-1998, balanța cerere/ ofertă nu va fi echilibrată chiar dacă vor avea loc o serie de redeschideri a unor rafinării; 70-80% din producția totală de propilenă obținută în rafinării în Europa este destinată sectorului chimic.

Cererea Asiei de propilenă din sursă marină va continua la nivelul de 503 000 t din 1992 până în 1995, remarcată în Thailanda, Indonezia, Taiwan și Malaiezia. Având în vedere instalațiile de cracare în construcție în toate aceste țări, livrările totale de propilenă pot fi plafonate la 1 mil.t. Arabia Saudită va fi numai un furnizor pe termen scurt pe aceste piețe.

European Chemical News,61, nr.1611, 1994, p.17

L.P.

**Scăderea cererii de roci fosfatice**

Pe plan mondial s-a observat un declin al cererii de roci fosfatice, 'datorat în special scăderii consumului de îngrășăminte cu fosfor. Integrarea verticală a industriei fosfaților și reducerea cererii de rocă în Europa de vest și centrală, unde instalațiile de prelucrare a acesteia au fost închise, au dus la micșorarea exporturilor de rocă din Statele Unite. Ca rezultat va crește comerțul cu produse finite, ca de exemplu monoamoniufosfat (MAP) și diamoniufosfat (DAP).

Statele Unite constituie principalul exportator de DAP pe plan mondial. Exportul din această țară a totalizat în anul 1993 aproximativ 2/3 din comerțul mondial. Însă, consecvent, schimbările intervenite în cererea de MAP și DAP au avut un impact asupra cererii interne de rocă fosfatică în S.U.A. Ca rezultat, producătorii din S.U.A. și-au oprit o serie de exploatări miniere. Aceasta a condus la micșorarea stocurilor, care au fost mari în ultimii ani. Există noi planuri de redeschidere a unora din aceste mine, având în vedere perspectivele repunerii în funcțiune a unor instalații de îngrășăminte cu fosfor și creșterii cererii pe plan mondial.

Astfel, mulți producători apreciază creșterea cererii de îngrășăminte cu fosfor chiar din anul 1994 în special în unele țări mai puțin dezvoltate.

Phosphorous and Potassium, nr.190, mar/apr. 1994, p.13

L.P.

**Tendințele capacităților instalațiilor de rafinare a petrolului pe plan mondial**

Capacitatea mondială de prelucrare a țițeiului a atins punctul maxim în 1980, an în care a depășit 4 mrd.t; aceasta nu a încetat să scadă din 1980 până în 1986, ajungând astfel la 3,6 mrd.t, nivel cu 12,3% inferior celui din 1980.

Apoi, o ușoară redresare a intervenit între 1987 și 1991, urmată de o reducere în 1992. În 1993 capacitatea mondială s-a stabilit la 3,334 mrd.t (stabilă în raport cu anul precedent). În comparație cu situația din 1987, capacitatea Americii de Nord a scăzut în 1993 cu 13%, cea a Americii Latine cu 9% și cea a Europei de vest cu 31%.

În schimb, capacitățile de rafinare din Extremul Orient/ Oceania, ale Orientului apropiat și ale Africii au fost în creștere cu 19%, 43% și respectiv cu 81%. Totuși participarea Africii și a Orientului apropiat la capacitatea totală de rafinare a fost întotdeauna modestă: 4% și respectiv 7%.

Informations Chemie, nr.357, apr.1994, p.61

L.P.

**Piața produselor cu conținut de fluor în Europa de vest**

Compania Frost & Sullivan a realizat un studiu asupra pieței europene de produse fluorurate în perioada 1992-1997, în cadrul legislației cuprinzând eliminarea clorofluorocarburilor (CFC).

Ansamblul grupului de produse va înregistra o creștere satisfăcătoare, cifra de afaceri mărindu-se de la 1405 mil.$ la 2345 mil.$ (+66% în total) în cinci ani. Acestea sunt în principal produse organice care mențin piața, cifra de afaceri a acestora crescând de la 780 mil.$ la 1598 mil.$ (+106%).

În schimb, produsele anorganice vor stagna și cifra de afaceri a fluoropolimerilor va cunoaște o creștere foarte modestă, de 20% în cinci ani. Dintre produsele fluoro-organice, cele alifatice reprezintă o piață mărginită și în perioada 1992 - 1997 vânzările acestora vor crește de la 159 mil.$ la 204 mil.$. Produsele aromatice constituie partea cea mai mare în cadrul produselor fluoroorganice, care influențează creșterea generală. Cifra de afaceri a acestora se va dubla ajungând la 1598 mil.$ până în 1997.

În timp ce în cadrul Protocolului de la Montréal, 1992, s-a stabilit eliminarea progresivă a HCFC,care în prezent substituie CFC în diferite aplicații, în prima perioadă, acest grup de produse se va dezvolta rapid, vânzările fiind prevăzute să crească de la 367 mil.$ la 1015 mil.$ în perioada 1992-1997.

După raportul Frost & Sullivan, principalul produs care

încă înlocuieşte CFC în sistemele de răcire şi în sistemele de condiţionare a aerului, în producerea polistirenului expandat etc., este produsul HFC 134a. Dacă capacitatea produsului HFC 134a este la scară industrială, găsirea şi utiiizarea unei surse alternative va necesita timp. De aceea vânzările de HFC vor creşte de la 26 mil.$ în 1992, la 447 mil.$ în 1997.

Informations Chimie, nr.357, apr.1994, p.62

L.P.

**Situaţia acidului adipic pe plan mondial**

Acidul adipic este, din punct de vedere al cererii, unul din principalii acizi alifatici dicarboxilici. Aproape întraga cantitate de acid adipic este produsă din ciclohexan, restul pornind de la ciclohexanol şi fenol. Foarte mult utilizat în reacţiile de policondensare, acidul adipic reacţionează cu hexametilendiamina pentru a produce nylon 66 sau cu alcooli pentru a da esteri utilizaţi drept plastifianţi, lubrifianţi de sinteză şi poliolipoliesterici.

Capacitatea mondială de acid adipic a fost de 2,25 mil.t în octombrie 1992, în timp ce producţia şi consumul au fost de 1,8 mil.t. Statele Unite, Europa de vest şi Japonia reprezintă 85% din consumul mondial. Creşterea totală a consumului până în anul 1997 este prevăzută de 2,4%/an în aceste zone.

O problemă, care trebuie rezolvată, o constituie găsirea unei soluţii satisfăcătoare pentru emisiile de NOx.

Europa de vest va fi, în 1997, cel mai mare consumator, cu 900 000t, urmată de Statele Unite cu 800 000t şi de Japonia cu 130 000 t.

Informations Chimie, nr.357, apr.1994, p.62

L.P.

**Progrese în agricultura Rusiei**

Guvernul din Rusia a acceptat la 3 februarie 1994 să aloce un total de 14 trilioane ruble (8,9 mrd.$) pentru subvenţii în agricultură pentru anul 1994. Aproximativ 6 trilioane ruble din total vor fi disponibile pentru fermieri în vederea subvenţionării cumpărării îngrăşămintelor; 3 trilioane ruble vor fi utilizate pentru acoperirea datoriilor neachitate către stat ale producătorilor locali şi restul va fi utilizat pentru implementarea planurilor de îmbunătăţire a infrastructurii şi pentru fertilizarea solului. Subvenţiile pentru îngrăşăminte sunt menţinute la acelaşi nivel ca în anul 1993.

În acelaşi timp a fost înaintată o somaţie de către Comisia de Însămânţare şi Recoltare din Rusia, în vederea interzicerii timp de trei luni, a exportului de îngrăşăminte, începând cu 10 martie 1994.

Somaţia a fost făcută ca răspuns la raportul Ministerului Agriculturii prin care se anunţa că stocul îngrăşămintelor din ţară era numai de 21% din necesarul minim. Odată cu oprirea temporară a exportului, Ministerul Relaţiilor Economice cu Străinătatea a micşorat numărul firmelor specializate în exportul materiilor prime strategice din Rusia, de la 250 la 64. Îngrăşămintele, incluzând şi amoniacul, fac parte din această categorie.

Phosphorus and Potassium, nr.190,mar./apr.1994, p.5

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. România Filiala sector IV
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

# PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

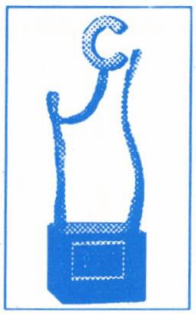
***Subscriptions** can be made at the following address:*
*CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnel, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60*

***Subscription price** :US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
*US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice*


ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

EUROPE AWARD

# BUCUREŞTI Sintofarm® S.A.



INTERNATIONAL TROPHY FOR QUALITY

## High quality products for 8 fields belonging to fine organic chemistry

### Medical drugs for human use and pharmaceutical substances:

- Paracetamol
- Piracetam
- Scobutil
- Phenacetin
- Tolbutamide
- Diclofenac
- Phenylbutazone
- Indometacin
- Propranolol
- Saprosan
- Saccharin acid
- Saccharin sodium
- Nicotinamide
- Antalcol
- Sodium Cyclamate
- Clofezone
- Chloramine B
- Chlorzoxane
- Lidocaine Base
- Meclophenoxate
- Nipagin
- Nipasol
- Methyl Salicylate
- Sulphaquinoxaline acid
- Sulphaquinoxaline sodium
- Piperazine Adipate

ROMENER® a new psychoenergizing and anticonvulsion drug.

### Liquid detergents:

Concentrated detergents - SINTODET® for dishes, light duty, windows, carpets, cars.
Detergents with disinfection activity - FORDET®, CLORDET®

**In 1994 SINTOFARM will produce a new generation of detergents with desinfection activity based on BAYER disinfection active matter.**

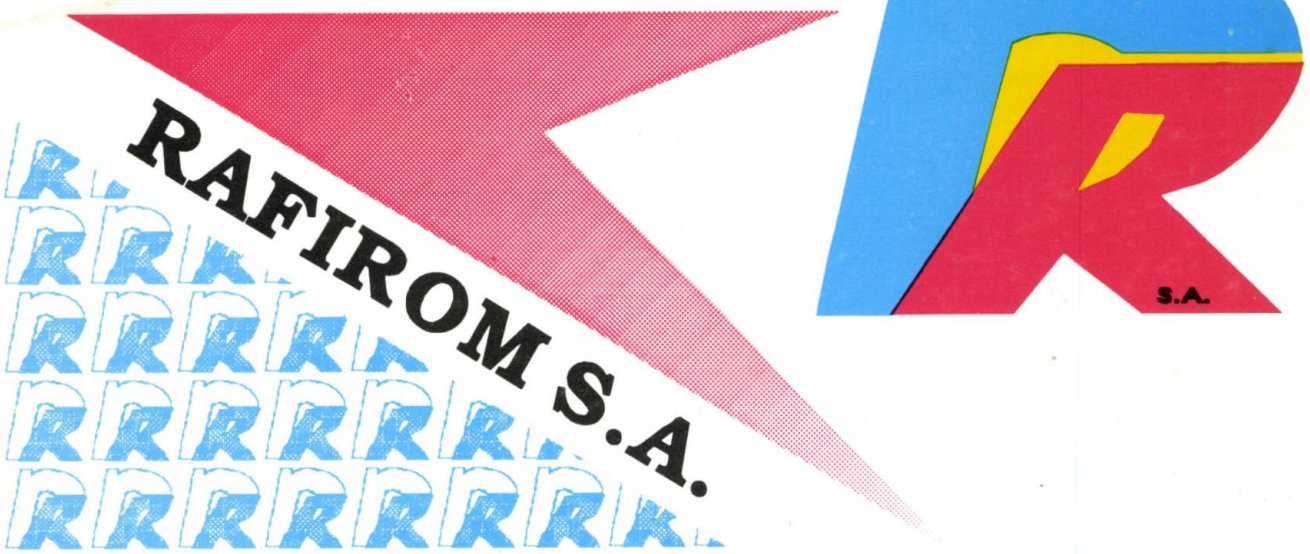
- Optical Brightener - STRALEX® for cellulosic fibres detergents and paper
- Epoxy - Resins - DINOX®
- Polyurethanes - NADOLSIN® for synthetic leather
- Adhesivs for paper, glass, plastic materials
- Brighteners for electroplating industry

BUCUREŞTI Sintofarm® S.A.

**SINTOFARM S.A.**
Str. Ziduri între vii, nr. 22
72293 BUCUREŞTI, 2

Telefon: 635.05.40
635.02.40
Fax: 635.17.15
Telex: 011580

# Your Business Partner is:




**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

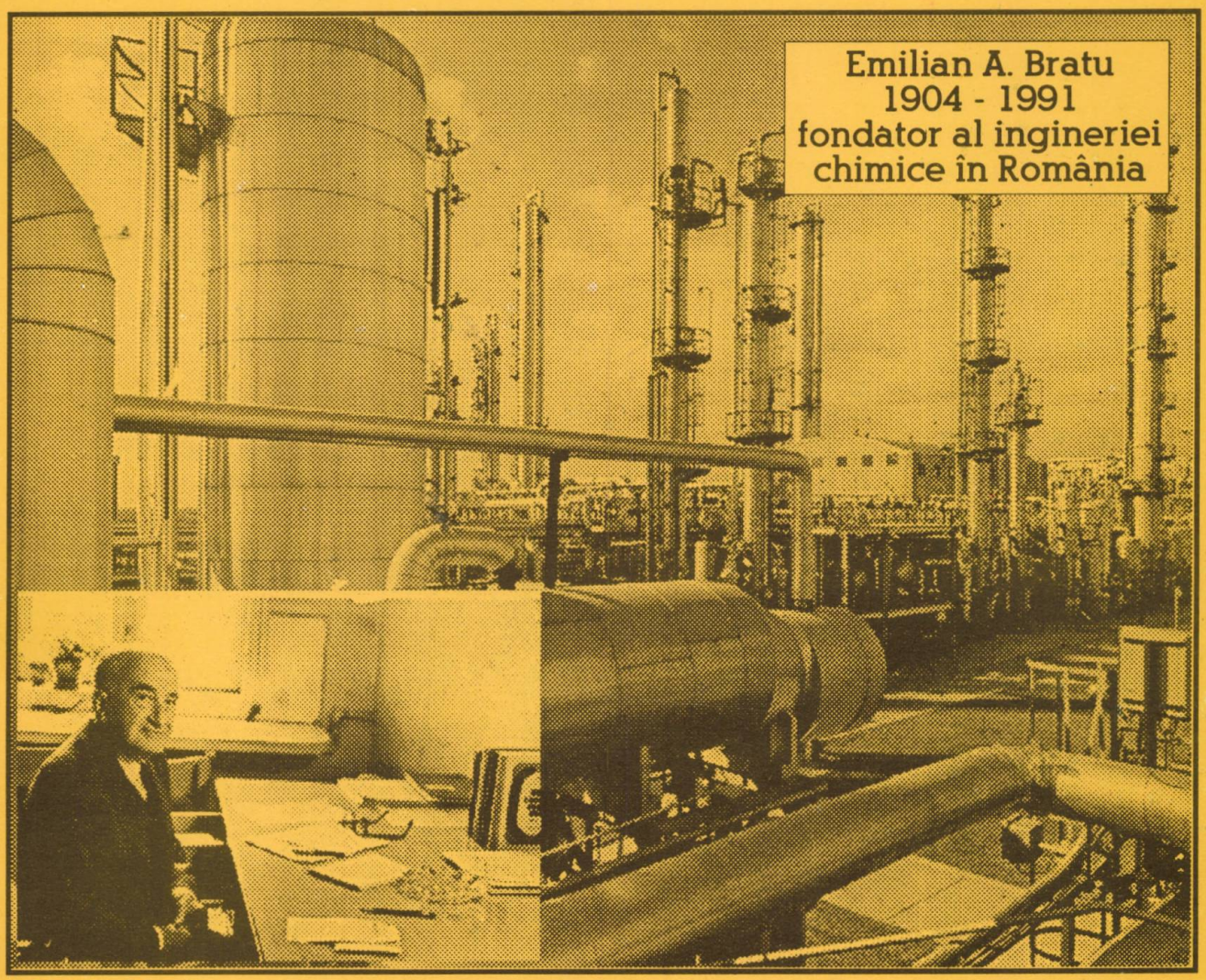
- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

**70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6**
**ROMÂNIA**
**Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991**
**Registered CCI J/40/5755/1991**

1994 SEP 14

E 1446

august 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(8) - 1994
ISSN 0034 - 7752




CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

8 '94

# REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

# Your Business Partner is:

**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to 'RAFIROM' S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

**70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6**
**ROMÂNIA**
**Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991**
**Registered CCI J/40/5755/1991**

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

august 1994
vol. 45, pag. 639-748
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (8) 639-748 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

8

| | | |
|---|---|---|
| Gh. JINESCU | 643-647 | Emilian A. Bratu - fondator al ingineriei chimice în România |
| E. DANCIU | 648-649 | Contribuţia profesorului Emilian A.Bratu la dezvoltarea şcolii româneşti de inginerie chimică |
| O. FLOAREA | 650-651 | Amintiri despre profesorul Emilian A.Bratu |
| R.Z.TUDOSE şi I.MĂMĂLIGĂ | 652-662 | Coeficienţi individuali de transfer de masă la curgerea lichidelor în filme subţiri |
| Gh. JINESCU şi V.LAVRIC | 663-686 | Intercondiţionarea transfer de masă - bioproces în bioreactoare. III. Reactorul biochimic |
| R. DIMA, O.FLOAREA şi E.BARBU | 687-694 | Valorificarea minereurilor de sulf. Modelarea arderii sulfului din particule individuale de minereu de origine vulcanică |
| C.STRĂTULĂ | 695-699 | Determinarea constantei de echilibru gaz - lichid în domeniul concentraţiilor foarte mici |
| A.WOINAROSCHY, R.ISOPESCU, M.MOCIOI şi L.FILIPESCU | 700-705 | Utilizarea reţelelor neurale artificiale la optimizarea distribuţiei dimensiunilor particulelor de $CaCO_3$ precipitate în cristalizorul continuu |
| G.BOZGA, I.NAGY şi C.TSAKIRIS | 706-711 | Reprezentarea matematică a reactoarelor cu deplasare totală în regim nestaţionar, prin modele linearizate |
| P.VASILESCU | 712-719 | Hidrodinamica filmelor lichide în zona de intrare |
| C.C.TACĂ, C.V.JINESCU şi O.MUNTEAN | 720-723 | Puterea necesară amestecării fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice |
| I. ILIUŢĂ şi O.MUNTEAN | 724-734 | Gradienţii de temperatură şi concentraţie în granula de catalizator la sinteza amoniacului |
| V.FEROIU şi D.GEANĂ | 735-741 | Metoda ecuaţiilor de stare aplicată în studiul sistemelor binare, la presiuni înalte |

• Biotehnologie 742 • Brevet 694 •

# CONTENTS


Gh. JINESCU

**Emilian A. Bratu - Founder of the Romanian Chemical Engineering** 643

E. DANCIU

**Professor Em.A. Bratu's Contribution to the Romanian Chemical Engineering School Development** 648

O. FLOAREA

**Recollections about Professor Em. A. Bratu** 650

R.Z.TUDOSE, I.MĂMĂLIGĂ

**Individual Mass Transfer Coefficients for Thin Film Liquid Flow** 652

Gh. JINESCU, V.LAVRIC

**Mass Transfer - Bioprocess Interconditioning in Bioreactors. III. Biochemical Reactor** 663

R.DIMA, O.FLOAREA, E.BARBU

**Sulphur Ores Turning to Good Value.VII. Modelling the Sulphur Burning from the Individual Particles of the Volcanic Origin Ores** 687

C.STRĂTULĂ

**Gas-Liquid Equilibrium Constant Determination in the Field of Very Low Concentrations** 695

A.WOINAROSCHY, R.ISOPESCU, M.MOCIOIU, L.FILIPESCU

**Artificial Neural Networks Utilization in the Precipitated $CaCO_3$ Particles Size Distribution Optimization, in a Continuous Crystallizer** 700

G.BOZGA, I.NAGY, C.TSAKIRIS

**Mathematical Reprezentation of Unsteady State Total Displacement Reactors, by Linearized Models** 706

P.VASILESCU

**Liquid Films Hydrodynamics in the Inlet Area** 712

C.C.TACĂ, C.JINESCU, O.MUNTEAN

**Power Required for Mixing Non - Newtonian Fluids in Spherical Receivers** 720

I. ILIUȚĂ , O.MUNTEAN

**Temperature and Concentration Gradients in the Catalyst Granule at the Ammonia Synthesis** 724

V.FEROIU, D.GEANA

**State Equation Method Applied to the High Pressure Binary Systems Study** 735



**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**


# SOMMAIRE


Gh. JINESCU

**Emilian A.Bratu - fondateur de l'ingénierie chimique en Roumanie** 643

E. DANCIU

**Contribution du professeur Em.A.Bratu au développement de l'école roumaine d'ingénierie chimique** 648

O. FLOAREA

**Souvenirs du professeur Em.A.Bratu** 650

R.Z.TUDOSE, I.MĂMĂLIGĂ

**Coefficients individuels de transfert de masse à l'écoulement des liquides en films minces** 652

Gh. JINESCU, V.LAVRIC

**Interconditionnement trasfert de masse - bioprocessus en bioréacteurs.III.Réacteur biochimique** 663

R.DIMA, O.FLOAREA, E.BARBU
**Valorisation des minérais de soufre. Modelage du brûlage ge du soufre des particles individuelles de minérai d'origine vulcanique** 687
C.STRĂTULĂ
**Détermination de la constante d'équilibre gaz - liquide au domaine des concentrations très petites** 695
A.WOINAROSCHY, R.ISOPESCU, M.MOCIOIU, L.FILIPESCU
**Utilisation des réseaux neuraux artificiels à l'optimisation de la distribution des dimensions particulières de $CaCO_3$ précipité dans le cristallisoir continu** 700
G.BOZGA, I.NAGY, C.TSAKIRIS
**Représentation mathématique des réacteurs à déplacement total en régime non-stationaire, par modèles linéaires** 706
P.VASILESCU
**Hydrodynamique des filmes liquide dans la zone d'entrée** 712
C.C.TACĂ, C.JINESCU, O.MUNTEAN
**Puissance nécessaire pour le mélangeage des fluides non-newtoniens en récipients spheriques** 720
I. ILIUȚĂ , O.MUNTEAN
**Gradients de température et concentration dans la granule de catalyseur à la synthèse de l'ammoniac** 724
V.FEROIU, D.GEANĂ
**Méthode des équations d'état, appliquée à l'étude des systèmes binaires, à hautes pressions** 735

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s`addresser a:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

Gh. JINESCU
**Emilian A. Bratu - der Begründer des Chemischen Engineerings in Rumänien** 643
E. DANCIU
**Der Beitrag des Professors Em.A. Bratu zur Entwicklung der rumänischen Schule für chemisches Engineering** 648
O. FLOAREA
**Erinnerungen an Professor Em.A.Bratu** 650
R.Z.TUDOSE, I.MĂMĂLIGĂ
**Individuelle Koeffizienten der Massenübertragung bei der Strömung der Flüssigkeiten in dünnen Filmen** 652
Gh. JINESCU, V.LAVRIC
**Gegenseitige Abhängigkeit zwischen Massenübertragung und Bioprozess im Bioreaktor. III. Der biochemische Reaktor** 663
R.DIMA, O.FLOAREA, E.BARBU
**Verwertung der Schwefelerze. VII. Modellierung der Verbrennung des Schwefels in individuellen Erzpartikeln, welche vulkanischer Abstammung sind** 687
C.STRĂTULĂ
**Ermittelung der Gleichgewichtskonstante gas-flüssig im Bereich der sehr kleinen Konzentrazionen** 695
A.WOINAROSCHY, R.ISOPESCU, M.MOCIOIU, L.FILIPESCU
**Anwendung der artifjziellen neuralen Netze zur Optimierung der Verteilung der Partikelgrössen des $CaCO_3$, Niederschlag im kontienuierlichen Kristallissationsgerät** 700
G.BOZGA, I.NAGY, C.TSAKIRIS
**Mathematische Darstellung der Reaktoren mit totaler Umstaltung in nicht-stationärem Zustand, durch liniarisierte Modelle** 706

P.VASILESCU
**Hydrodynamik der flüssigen Filme in der Eintrittszone** 712
C.C.TACĂ, C.JINESCU, O.MUNTEAN
**Die zum vermischen der newtonischen Flüssigkeiten in sphärischen Behältern notwendige Kraft** 720
I. ILIUȚĂ , O.MUNTEAN
**Die Temperatur - und Konzentrazionsgradienten in dem Katalysatorkorn bei der Synthese des Amoniaks** 724
V.FEROIU, D.GEANĂ
**Die Methode der Zustandsgleichungen angewandt bei dem Studium betreffend die binären Systemen, bei hohen Drücken** 735

Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

# СОДЕРЖАНИЕ

Г. ЖИНЕСКУ
**Емилиан Брату - основатель химического инженерства в Румынии** 643
Е. ДАНЧЬЮ
**Вклад профессора Е.А. Брату в развитию румынской школы химического инженерства** 648

О. ФЛОАРЕА
**Вспоминания о профессоре Е.А. Брату** 650
Р. З. ТУДОСЕ, И. МЭМЭЛИГЭ
**Индивидуальные коэффициенты переноса массы при течении жидкытей в тонких плёнках** 652
Г. ЖИНЕСКУ, В. ЛАВРИК
**Кондиционирование между переносам массы и биопроцессом, в биореакторах. Ш. Биохимический реактор** 663
Р. ДУМА, О. ФЛОАРЕА, Е. БАРБУ
**Эксплуатация серных руд. Фармирование сгорания серы из индивидуальных рудных частиц вуиканического происхождения** 687
К. СТРЭТУЛЭ
**Определение константы равновесия газ-жидкость в области очень маленьких концентрацией** 695
А. ВОЙНАРОСКИ, Р. ИСОПЕСКУ, М. МОЧЬОЮ, Л. ФИЛИПЕСКУ
**Использование искусственных нейральных сетей при оптимизации распределения размеров бастиц $CaCO_3$, осажденный в катализаторе непрерывного действия** 700
Г. БОГЗА, И. НАГУ, К. ЦАКИРИС
**Математическое преставление реакторов с полным перемещением в нестационарном режиме, при помощи линеаризационных моделей** 706
П. ВАСИЛЕСКУ
**Гидродинамика жидкостых пленок в зоне вода** 712
К. К.ТАКЭ, К. ЖИНЕСКУ, О. МУНТЕАН
**Потребная мощность при перемешиваний ньютонских жидкостей, в сферических сосудах** 720
И. ИЛИУЦЭ, О. МУНТЕАН
**Градиенты температуры и концентраций в грануле катализатора при синтезе аммиака** 724
В. ФЕРОЮ, Д. ДЖЕАНА
**Метод уравнений состояния-применён(ный) на изучениа бинарных систем, при высоких давлениях** 735

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

GHEORGHIŢA JINESCU

# EMILIAN A. BRATU- fondator al ingineriei chimice în România

*"Un rol important al şcolii este rolul educator, prin care înţelegem cultivarea însuşirilor umane ale stundenţilor, însuşiri care intervin în relaţiile cu conştiinţa proprie, cu familia, cu colectivul în care lucrează, în relaţiile cu patria sa, cu societatea în care trăieşte cu întreaga omenire. Fiecare avem datoria să fim conştienţi, de ceea ce am primit de la familie, societate, ţară şi umanitate şi să ne recunoaştem obligaţiile de muncă şi comportare civică faţă de aceste patru entităţi din care facem parte."*

Em. A. Bratu

În ziua de 8 August 1994 specialiştii din domeniul chimiei, petrochimiei, inginerii constructori de utilaj chimic şi petrochimic, studenţii şi profesorii facultăţilor de chimie şi inginerie chimică din ţara noastră, toţi cei care l-au cunoscut, apreciat şi iubit aduc un pios omagiu celui ce a fost profesorul Emilian Bratu, la a 90-a aniversare de la naşterea sa.

Adunând sentimentele, trăirile, sfaturile, îndrumările, învăţăturile, care ne-au modelat în ştiinţa ingineriei, în ţinuta academică şi în arta de a trăi vertical, în cei 35 de ani, în care m-am numărat şi eu printre cei peste 5000 de studenţi pe care, generaţii după generaţii, profesorul Emilian Bratu i-a dăruit şcolii româneşti de chimie şi apoi, ca asistentă şi colaboratoare în catedra de inginerie chimică, mă simt copleşită de sarcina nespus de grea dar care mă onorează de a încerca să cuprind în cuvinte personalitatea profesorului; este ca şi cum aş vrea să descriu lumina exprimând-o prin ea însăşi.

Convinsă fiind că scrierea mea nu poate cuprinde dimensiunile şi lumina personalităţii proeminente a ştiinţei româneşti, învăţământului superior din ţara noastră şi comunităţii industriei chimice, a omului de excepţie care a fost profesorul Emilian Bratu, voi încerca în cele ce urmează să rememorez unele momente importante ale vieţii sale şi ale creaţiei ştiinţifice prodigioase şi multidimensionale; o prezentare exhaustivă este practic imposibilă, deoarece, aşa cum spunea profesorul Radu Voinea, în şedinţa Academiei Române din 20 decembrie 1984, citez: «academicianul Emilian Bratu întruchipează ingineria chimică, iar expresiile "Emilian Bratu" şi "inginerie chimică" au devenit în ţara noastră, într-un anumit sens, sinonime.»

Ctitor al învăţământului de inginerie chimică din ţara noastră la vremea când foarte puţine instituţii de învăţământ superior din lume introduseseră discipline specifice de inginerie chimică în planurile de învăţământ şi, în acelaşi timp, creator al unei adevărate şcoli româneşti de cercetare în ingineria chimică, profesorul Emilian Bratu şi-a dedicat întreaga sa viaţă şi capacitate creatoare formării cercetărilor specifice domeniului şi unui curent de preocupări în toată ţara, care au jucat un rol hotărâtor în dezvoltarea industriei chimice româneşti.

Emilian A.Bratu s-a născut la 8 August 1904 în Bucureşti, fiu al lui Alexandru Bratu şi Maria, obârşia familiei Bratu fiind din Răşinariul transilvan. A urmat cursurile prestigiosului liceu Sf.Sava şi apoi secţiunea ştiinţifică în liceul Gh. Lazăr din Bucureşti

Între anii 1923-1927 a fost studentul Secţiei Industriale a Şcolii Politehnice din Bucureşti, care mai târziu devine Facultatea de Chimie Industrială, absolvind-o cu calificativul "foarte bine". Aici îşi construieşte, audiind cursurile unor mari dascăli ai epocii: Traian Lalescu (la geometrie analitică), David Emanuel (la analiză matematică), Vasile Bianu (la fizică), Paul Staehelin (la electrochimie şi tehnologie

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

chimică) o formație complexă și multilaterală, cu o mare capacitate de cuprindere, temelie a viitoarei construcții-știința ingineriei chimice; în toate momentele de bilanț profesorul Emilian Bratu își amintea cu recunoștiință de profesorii săi spunând:"fiecare dintre ei, prin modul său specific de predare, ne-a învățat multe lucruri importante pentru pregătirea noastră, însă -mai presus de aceasta- prin forța personalității lor ne-au transmis ceva din viața lor exemplară."

În iunie 1928 revine în Școala Politehnică din București ca asistent la disciplina Tehnologie Chimică și Electrochimie condusă de profesorul Paul Staehelin; în 1940 devine conferențiar la disciplina Fizică Industrială, un curs special pentru studenții secției de chimie industrială, care mai târziu, la propunerea sa, a fost transformat în cursul de Operații unitare și aparate specifice pentru industria chimică.Este meritul și manifestarea de clarviziune a profesorului Bratu care a realizat necesitatea și importanța acestei discipline pentru inginerul chimist, într-o vreme când recunoașterea ingineriei chimice, ca disciplină de bază în Europa, încă nu avusese loc și numai puține universități din lume o aveau înscrisă în planurile de învățământ. Ca o recunoaștere a bogatei sale activități științifice a fost numit profesor și șeful catedrei de Operații și Aparate a Facultății de Chimie Industrială, pînă la retragerea sa, apoi profesor consultant, profesorul profesorilor de inginerie chimică, până când moartea sa, la 30 martie 1991, ne-a lăsat fără acest ghid de excepție în viață și știință care a fost profesorul nostru.

Profesorul Emilian Bratu a fost permanent o prezență luminoasă, sobră dar apropiată, delimitat de aura omului care se bucură când dăruiește; și, a dăruit științei românești un domeniu nou,o știință nouă, tânără dar viguroasă prin implicarea în celelalte ramuri, beneficiară a realizării acestora dar și stimulatoare, catalizantă a lor, știința ingineriei chimice,iar neamului românesc și acestui colț de rai, care este țara noastră, specialiști cu dorința de creație la scară industrială.

De aceea, cred, că una din cele mai interesante lucrări ale profesorului Bratu este discursul său de recepție la Academia Română (rostit în ședința solemnă din 20 decembrie 1974 și publicat în Analele Academiei Române intitulat "Ingineria Chimică", în care spune:" Am ales să vorbesc despre Ingineria Chimică nu numai pentru că de acest subiect mă leagă o jumătate din viața mea dar mai cu seamă pentru că ritmul vertiginos al dezvoltării industriei chimice în lume și în țara noastră, ca și interfețele chimiei în civilizația actuală, merită atenția nu numai a specialiștilor".

Și tot în acest discurs domnia-sa dă o definiție actuală ingineriei chimice: "Ingineria chimică este *știința care studiază* prin metode generale, specifice, operațiile, reacțiile și sistemele industriei chimice, în scopul final de a realiza procedee, aparate și instalații industriale cu funcții în condiții optime. Ingineria chimică este totodată profesiunea inginerească a cărei sarcină este să servească industria chimică în cercetare, proiectare, exploatare și învățământ!".

Cuvinte simple, definiții clare, activitate cu scop (Ingineria Chimică știință și profesiune inginerească), definesc personalitatea omului de știință Emilian Bratu- modest, impunând prin logica argumentației științifice, remarcabilă eleganță, previziune științifică, capacitatea de a antrena tineri cercetători prin exemplul personal, afirmând bucuria durabilă a împlinirii profesionale și a actului cunoașterii, izvorând un microclimat în care egoismul, arivismul, invidia, superficialitatea și atâtea rele ce-l leagă pe om precum gravitația, erau necunoscute.

Nu-ți impunea un control, ci te determina la autocontrol; nu-ți impunea un ritm de lucru, ți-l realizai singur pentru că înțelegeai că nu accelerarea ritmului este cheia spre construcția profesorului ci constanța ritmului, continuitatea și profunzimea gândului științific, acceptarea de a desăvârși o treaptă în infinitul drum al cunoașterii.

Aveai sentimentul că știe totul și certitudinea că învață mereu. Așa a clădit, cum spunea academicianul Ilie Murgulescu în răspunsul la discursul de recepție la Academia Română, " o luminoasă carieră didactică și o meritorie operă științifică".

Profesorul Emilian Bratu a început această operă, construindu-și prin studii postuniversitare în vacanțele de vară o bază de cunoștințe și îndemânări practice în domenii de temelie ale ingineriei chimice:

-la Școala Politehnică din Viena, cursurile și lucrările de Chimie Fizică, Electrochimie, Combustibili( toamna 1927 );

-laboratorul lui Engler al Institutului de Chimie Tehnologică al Școlii Politehnice din Karlsruhe (Germania,1929), unde, sub conducerea profesorului Askenasy și dr. doc. Tausz, a studiat piroliza metanului în vederea oxidării directe a $N_2$ din aer, folosind tehnica temperaturilor înalte prin arderea la suprafață (fără flacără);

-în atelierul de renume mondial al lui Andreas Hofer din Mülheim-Ruhr specializat în construcția compresoarelor și autoclavelor pentru presiuni și temperaturi înalte (1930);

-în laboratorul de electrochimie al Şcolii Politehnice din Berlin-Charlottenburg sub îndrumarea profesorului K.Arndt (1930).

Cercetarea ştiinţifiică originală începută sub îndrumarea profesorilor Emil Abel şi Otto Redlich la Institutul de Chimie Fizică al Şcolii Politehnice din Viena în perioada stagiului de doctorat 1932-1935 a avut un subiect de mare noutate în anii '30: "Prepararea izotopului greu al $H_2$ şi determinarea constantei de disociere a apei grele".

Excepţionala teză de doctorat, este una dintre primele lucrări de obţinere şi de cunoaştere a proprietăţilor fizico-chimice ale apei grele, determinarea constantei de disociere a apei grele, executată în condiţii experimentale unice la acea vreme, se situează printre cele mai dificile experimente în domeniul determinărilor fizico-chimice.

Apoi,în cadrul catedrei de tehnologie chimică şi electrochimie din Institutul Politehnic Bucureşti ca asistent şi colaborator al profesorului Paul Staehelin despre care în amintirile sale profesorul Bratu spunea: "Profesorul-căruia îi datorez nu numai cunoştinţele tehnologice şi ştiinţifice de bază, dar şi desfăşurarea ulterioară a vieţii mele", a continuat cercetările în domeniul teoriei proceselor de transport, având meritul de a recunoaşte importanţa fenomenelor de transport pentru inginerie chimică, înaintea şcolilor cu renume din ţările cu industrie chimică dezvoltată (citându-l numai pe Biron Bird care în 1958 spunea în prefaţa cursului "Note despre fenomene de transport" pentru studenţii Universităţii Wisconsin (S.U.A.): "Teoria proceselor de transport nu a fost până acum recunoscută ca una dintre ştiinţele ingineriști cheie").

Nu voi enumera lucrările ştiinţifice şi nici nu-mi permit să fac o analiză a operei ştiinţifice a profesorului, ci încerc doar să vă prezint preocupările creaţiilor ştiinţifice în evoluţia lor, subliniind fiecare perioadă bine conturată prin tematica ei şi rolul acestei opere de fondator al ştiinţei de inginerie chimică şi de creator de şcoală de cercetare ştiinţifică.

Cum ştiinţa ingineriei chimice este o ştiinţă multidisciplinară la edificarea căreia o contribuţie esenţială o aduc matematica, fizica, chimia fizică, tehnologia chimică şi conform definiţiei domniei-sale "Ingineria chimică este chimia fizică la scară industrială", în creaţia ştiinţifică a profesorului Bratu se regăsesc constant preocupări în domeniul termodinamicii chimice (anii 1942-1956): coeficienţi de activitate a gazelor, generalizarea diagramelor presiunii de vapori în funcţie de temperatură, ecuaţie de mare precizie pentru calculul presiunii de vapori fără parametri ajustabili.

Anticipând problemele mari, stresante ale poluării aerului şi apelor, deşi industria chimică în România era în fază incipientă, elaborează metode de analiză chimică (anii 1928-1941): analiza gazelor prin metoda Brinte modificat, fotoanemometrul, analiza CO la concentraţii mici, precum şi studii privind epurarea apelor: ape reziduale din Bucureşti, procedeu de epurare a apei cu var şi sodă, controlul epurării apelor, procedeu şi aparatură pentru epurarea apei cu fosfor (brevet în Germania), proiecte tehnologice pentru epurarea apei la Uzina Electrică Grozăveşti, Rafinăria Brazi, Uzina Tanantul Argeş.

Începând cu anul 1942, în activitatea ştiinţifică a profesorului Bratu lucrările cu caracter chimico-tehnologic sunt dezvoltate treptat în cercetări de inginerie chimică propriu-zisă cu precizarea de direcţii specifice acestei ştiinţe. Prin aportul profesorului Bratu, într-un timp relativ scurt, ingineria chimică a reuşit să-şi precizeze metodele experimentale şi teoretice proprii de lucru, să-şi delimiteze obiectul, fiind capabilă să servească industria chimică în toate etapele trecerii unei idei de la stadiul de invenţie la realizarea rentabilă a unui produs într-o instalaţie industrială.

Opera de maturitate a fost dedicată exclusiv ingineriei chimice, dezvoltând metode şi tehnici de lucru-similitudine, tehnica în vid înaintat, grafice pentru calculul tehnic, fundamente teoretice ale fenomenelor de transport de proprietate şi intensificarea proceselor de transfer de impuls, masă şi căldură, cu metode ce pot fi considerate de avangardă în domeniul ingineriei chimice, precnm şi aparatele specifice industriei chimice.

În cercetarea teoretică, profesorul Emilian Bratu a acordat un interes special doctoratelor; cu un număr mare de doctoranzi entuziaşti, care apoi au devenit la rându-le şefi de şcoală în ingineria chimică, prin tezele de doctorat, pe care le-a condus, a dezvoltat în ştiinţa ingineriei chimice direcţii noi, dominante, care merită să fie menţionate pentru perspectivele pe care acestea le-au deschis ingineriei chimice:

-transfer de masă prin suprafeţe ondulate;
-intensificarea proceselor prin pulsare, vibrare, ultrasunete;
-fluidizarea şi fluidizarea modificată;
-reactoare chimice gaz-lichid, solid-gaz necatalitice şi catalitice;
-modelare matematică cuprinzând microsisteme şi fenomene elementare în ingineria chimică;
-efectul Marangoni în procese de transfer de proprietate;

-contribuţii la teoria fieberii;

-încălzirea aparatelor în industria chimică;

-rectificarea extractivă şi azeotropă, distilare moleculară şi în vid înalt, perfecţionând tehnologiile existente pentru amestecurile greu de separat, a substanţelor greu volatile şi termolabile.

Această prodigioasă activitate ştiinţifică s-a concretizat în multe lucrări publicate în reviste de prestigiu din ţară şi străinătate, comunicate la congrese şi conferinţe naţionale şi internaţionale.

Pentru deosebite merite ştiinţifice, pentru tratatele originale de inginerie chimică (ultima ediţie îngrijită de profesor a fost în 1980) academicianul Emilian Bratu a fost distins în 1942 cu Premiul Academiei Române, în 1953 cu Premiul de Stat, iar în 1966 i s-a conferit "Meritul Ştiinţific" clasa a III-a şi titlul de Profesor Emerit. Fundaţia" Nobel Commitee for Chemistry", Swedish Royal Academy of Sciences, l-a invitat în mai multe rânduri (1979, 1986) să facă propuneri pentru nominalizări la Premiul Nobel pentru Chimie.

Personalitatea ştiinţifică a academicianului Emilian Bratu este cunoscută şi recunoscută şi în activitatea organizatorică, ca:

-fondator şi şef al catedrei de Inginerie Chimică din Institutul Politehnic Bucureşti;

-decan al Facultăţii de Inginerie Chimică;

-şef de sector în cadrul ICECHIM( 1949-1954);

-conducător de doctorat;

-consilier în Ministerul Chimiei;

-coordonator pentru volumele III şi IV şi autor a 12 capitole, având o contribuţie majoră la redactarea valoroasei lucrări a ştiinţei noastre care este:" Manualul inginerului chimist", Ed. Tehnică, 1952;

-membru corespondent al Academiei Române din anul 1963, apoi ca academician din anul 1974 şi preşedinte al Secţiei de Chimie a Academiei Române, membru în "colegiile de redacţie ale Revistei de Chimie" şi "Revue Romaine de Chimie".

Un rol important l-a avut academicianul Emilian Bratu la organizarea iniţială a cercetării ştiinţifice şi tehnologice, de inginerie chimică din ţară. Întemeiază pentru prima dată în ţara noastră un colectiv de cercetare în ingineria chimică în cadrul ICECHIM. Acesta studiază probleme de adsorbţie în strat mobil, distilare adsorbtivă, rectificare, extracţie, fluidizare. Acordă o deosebită importanţă instalaţiilor experimentale pilot; sunt utilizate instalaţii metalice de proporţii mai mari, care au stat la baza aplicării mai multor procese la scară industrială.

De asemenea a organizat în cadrul catedrei de inginerie chimică din Institutul Politehnic Bucureşti un important centru pentru studiul echilibrelor de fază indispensabile în calculul tehnologic al operaţiilor de separare.

Sigur, nu în ultimul rând, personalitatea ştiinţifică s-a manifestat creator în activitatea didactică. Viaţa şi opera ştiinţifică a academicianului Emilian Bratu este un exemplu strălucit de îmbinare a profesiei de dascăl, creator de valori spirituale umane cu cea de om de ştiinţă, cercetător profund al proceselor materiale. De aceea opera de glorie a strălucitei sale activităti didactice este cursul pe care l-a iniţiat, l-a conceput, completat, editat şi predat cu o inegalabilă măiestrie. Tratatele de inginerie chimică au fost elaborate de profesor într-o succesiune, care corespunde evoluţiei concepţiei despre ingineria chimică, reuşind astfel să cuprindă într-un cadru accesibil, ordonat atât studenţilor cât şi specialiştilor diversitatea şi continuu crescânda dezvoltare a operaţiilor şi utilajelor specifice industriei chimice.

Aceste tratate au fost cea mai importantă şi de multe ori unica sursă de informaţie pentru dimensionarea utilajelor chimice în perioda cuprinsă între anii 1945-1955, când se punea în mers industria chimică românească; şi astăzi, când sursele de informaţie s-au diversificat şi specializat mult, cărţile profesorului Emilian Bratu rămân primul recurs, uneori chiar ultimul, având o recunoaştere unanimă în lumea tehnicii; calitatea ştiinţifică a informaţiei, conciziunea şi eleganţa ştiinţifică a frazei scrise nu poate fi asemuită decât cu simplitatea cuvântului însoţită de vibraţia poetică a versului eminescian.

Dar rezultatul cel mai important al cercetărilor întreprinse este cel uman, formarea de cadre universitare; acestea împreună cu profesorul Emilian Bratu şi apoi cu discipolii lor au răspândit învăţământul de inginerie chimică şi cercetarea proprie ştiinţei ingineriei chimice în toate centrele universitare din ţară: Iaşi, Galaţi, Timişoara, Cluj, iar în Bucureşti prin cursuri premieră în învăţământul românesc s-au definit direcţii noi deschise prin înfiinţarea Facultăţii Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice (1977) apoi a secţiilor de Inginerie Chimică şi Inginerie Biochimică (1990) în Institutul Politehnic Bucureşti.

Permanent, paralel cu dezvoltarea ştiinţei ingineriei chimice, se întoarce la creaţie, cea mai

importantă pentru revigorarea eşalonului ştiinţific, orientând prin scrieri argumentate ştiinţific şi economic învăţământul de chimie şi inginerie chimică din ţara noastră, de exemplu:

-pregătirea inginerului chimist pentru activitatea de tehnolog (1962) ;

-selecţionarea şi utilizarea elitelor intelectuale (1967);

-dezvoltarea învăţământului superior (1974);

-concepţii, metode şi tehnici moderne în învăţământul superior (1975);

-transmiterea cunoştiinţelor către studenţi (1975);

-rolul cercurilor ştiinţifice studenţeşti în formarea specialistului creator (1977);

-rolul şcolilor ştiinţifice în formarea oamenilor (1980).

A fost preocupat de definirea specialistului creator, creator de nou, specialist inovator, descoperitor, inventator, de cei care fac să progreseze ştiinţa şi, prin aceasta, bunăstarea şi civilizaţia.

Credea că Facultatea de Chimie Industrială are menirea să producă astfel de specialişti şi socotea acest subiect important şi inepuizabil, citez: "Spun subiect important, pentru că, bunăstarea anului 2000, depinde de ceea ce se învaţă acum în universităţi, de ceea ce gândesc şi lucrează acum specialiştii în laboratoarele lor. Specialistul- creator este o entitate psihică foarte complexă şi mult diferită de la caz la caz; se pot enumera însă câteva însuşiri comune: competenţă şi inteligenţă; răbdare şi perseverenţă; putere de muncă şi rezistenţă fizică; iniţiativă, imaginaţie, fantezie; spirit de observaţie şi discernământ; metodă şi disciplină de muncă; acomodare şi integrare în colectiv; conştiinciozitate şi caracter; interes până la pasiune, dar nu până la obsesie; flexibilitate dar şi personalitate în gândire; gândire logică, raţională; să aibă umor; să fie optimist".

Toate aceste însuşiri şi multe altele excelent organizator, o extraordinară capacitate pentru coordonare şi planificare a activităţilor, vasta cultură, modestie excesivă i-au fost caracteristice profesorului, ne-au modelat pe cei care am avut norocul să-i fim elevi apropiaţi, ne sunt, cât vom exista, modele de urmat şi ne fac responsabili de transmiterea lor mai departe.

Numai astfel omagiul nostru pentru distinsul om, profesor şi şef de şcoală va fi deplin.

Pentru generaţiile următoare, profesorul Emilian Bratu va rămâne un model unic, el însuşi un continuator al cărui patriotism se exprimă prin acţiune, prin faptă.

## Bibliografie


1.BRATU, E.A., Ghid de laborator pentru lucrări de chimie tehnologică,preparate anorganice, apă, combustibili, analiza gazelor, lucrări diverse, Bucureşti, Şcoala Politehnică, 1933

2.BRATU, E.A., Ghid de laborator pentru lucrările practice de chimie tehnologică anorganică, apă, combustibili, gaze industriale, preparate organice, Bucureşti, 1941

3.BRATU, E.A., Principii de tehnologie chimică. Aparate şi instalaţii întrebuinţate în industriile chimice, I, Bucureşti, I.P.Gorja....1948

4.BRATU, E.A., Principii de tehnologie chimică. Aparate, instalaţii şi operaţiuni utilizate în industria chimică, 2 (Operaţii fără ajutorul căldurii), Bucureşti, I.P.B.,1949

5.BRATU, E.A., Tehnologia chimică. Aparate, instalaţii şi procedee.Partea I. Introducere, calculul tehnic şi reprezentare grafică, bilanţul materialelor, bilanţul termic, Bucureşti, I.P.B,1951

6.BRATU, E.A., Curs de procedee şi aparate în industria chimică, Bucureşti, 1954 (litografiat)

7.BRATU, E.A., Procedee şi aparate în industria chimică, III,Bucureşti, I.P.B., 1956, Ministerul Învăţământului (litografiat)

8.BRATU, E.A., Procedee şi aparate în industria chimică, Bucureşti, Ministerul Învăţământului şi Culturii, 1957 (litografiat)

9.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 1, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1960

10.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 2, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1961

11.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică,1, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1969

12.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 2, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1970

13.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 1, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1984

14.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 2, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1984

15.BRATU, E.A.,Operaţii şi utilaje în industria chimică, 3, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1984

EMIL DANCIU

# Contribuţia profesorului Emilian A. Bratu la dezvoltarea şcolii româneşti de inginerie chimică

S-au împlinit, la 5 august 1994, 90 de ani de la naşterea profesorului Em. Bratu, creatorul disciplinei, al catedrei şi al şcolii de inginerie chimică din România.

Prezentăm, în cele ce urmează, activitatea sa didactică şi realizările sale în acest domeniu care reprezintă o operă cu cele mai evidente consecinţe benefice asupra învăţământului şi cercetării de inginerie chimică de la noi din ţară.

Pentru a cunoaşte rădăcinile, izvorul acestor realizări, este necesară o prezentare cronologică a acumulărilor sale profesionale în perioada studiilor şi a devenirii sale ca prim profesor de inginerie chimică.

A urmat cursurile Şcolii Politehnice Bucureşti între 1923 - 1927 la secţia Industrială, având ca profesori, pedagogi şi oameni de ştiinţă iluştri: *David Emanuel* la Analiză Matematică, *Traian Lălescu* la Geometrie Analitică, *Vasile Bianu* la Fizică şi *Paul Staehelin* la Tehnologie Chimică şi Electrochimie, despre care profesorul de mai târziu spunea că "odată cu profesia ne-au transmis şi modul lor exemplar de viaţă".

La terminarea facultăţii devine, în 1928, asistent la Catedra de Tehnologie Chimică şi Electrochimie al cărui şef de catedră era prof. Staehelin. Nu exista nici catedră, nici disciplină de Inginerie Chimică. Intuind această lipsă, inclusiv în pregătirea sa universitară, a urmat cursuri şi lucrări practice la universităţi străine, în special în perioadele vacanţelor de vară. Astfel, a urmat cursuri complementare celor audiate ca student la: Şcoala Politehnică din Viena (1928), la care urmează cursuri şi lucrări de chimie fizică şi electrochimie şi la şcolile Politehnice din Karlsruhe (1929) şi din Berlin - Charlottenburg (1930), la care studiază piroliza metanului pentru oxidarea azotului din aer şi reacţii de sinteză la presiuni ridicate.

Revine la Şcoala Politehnică din Viena, Institutul de Chimie - Fizică, în 1931 unde, sub conducerea ştiinţifică a profesorilor Emil Abel şi Otto Redlich studiază pile galvanice în vederea evaluării funcţiilor termodinamice, iar între 1932 - 1935 sub conducerea profesorului Emil Abel îşi pregăteşte teza de doctorat cu titlul: "Prepararea izotopului greu al $H_2$ şi determinarea constantei de disociere a apei grele", pe care o susţine în 1936, devenind doctor în *ştiinţe tehnice*. Prin completarea pregătirii sale cu studii aprofundate de chimie - fizică şi prin contribuţiile originale, foarte apreciate în străinătate în epoca aceea, viitorul profesor îşi crează baza pentru studiile personale de inginerie chimică şi introducerea acestei noi discipline, în 1941, la noi în ţară, ca disciplină în planul de învăţământ la Secţia de Chimie Industrială a Şcolii Politehnice din Bucureşti, sub denumirea de "Fizică Industrială".

Între timp, în 1940 devine conferenţiar suplinitor la această disciplină, titlu confirmat în 1942.

Este de remarcat că în puţine ţări din lume se preda, în acea perioadă, un asemenea curs. Este semnificativă în acest sens şi apariţia unui manual de laborator, publicat în 1941, care se intitula "Ghid de laborator pentru lucrări practice de chimie tehnologică", pentru care primeşte premiul Gh. Lazăr al Academiei Române şi care poartă deja pecetea personalităţii sale didactice şi ştiinţifice, prin sistematizare, claritate şi concizie, având elemente de inginerie chimică şi chiar elemente originale.

Prof.dr.ing. EMIL DANCIU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

În 1948, este promovat la gradul didactic de profesor suplinitor, fiind titularizat în 1951, şi atestat în 1955. Cursul principal, pe care-l predă în această perioadă, se intitula "Procedee şi aparate în industria chimică", la Facultatea de Chimie Industrială, fiind de fapt, un curs de inginerie chimică.

În anul universitar 1947 - 1948, a predat, în paralel, un curs similar de "Aparate şi instalaţii în industria alimentară", la Facultatea de Agronomie, demonstrând astfel că noţiunile şi metodele de studiu ale ingineriei chimice sunt comune tuturor industriilor de proces.

În 1951, Institutul de Documentare Tehnică editează manualul "Coroziunea în industria chimică", autor profesor Em. Bratu, cu un conţinut legat de pregătirea sa din perioada în care era tânăr asistent.

În 1953, pentru întreaga sa activitate în domeniul ingineriei chimice, primeşte Premiul de Stat.

Un eveniment editorial deosebit, pentru profofesorul Em. Bratu, îl constituie apariţia, la Editura Tehnică, a "Manualului inginerului chimist", vol. III(1953) şi vol. IV (1954), la care este coordonator şi autor a 12 capitole importante, toate legate de bazele ingineriei chimice şi de principalele operaţii unitare din industria chimică.

Între anii 1954 - 1957, scoate, la litografia Ministerului Învăţământului şi Culturii, manualul pentru studenţi intitulat "Curs de procedee şi aparate în industria chimică", în patru volume, câte unul pe an. Acest important curs devine manualul de bază pentru toate Facultăţile de Chimie Industrială din ţară, mai ales după tipărirea lui la Editura Tehnică, 1960, (vol.I) şi în 1961 (vol.II) sub denumirea "Operaţii şi utilaje în industria chimică", lucrare de referinţă premiată de Ministerul Educaţiei şi Învăţământului şi o a doua ediţie, îmbunătăţită, apare, tot în două volume, în anii 1969 - 1970.

Între timp devine, în 1963, Membru Corespondent al Academiei şi primeşte titlul de Profesor Emerit în 1969 pentru contribuţiile sale la dezvoltarea învăţământului tehnic superior din România.

A fost şeful Catedrei de Procedee şi Aparate devenită Catedra de Inginerie Chimică timp de peste 30 de ani, iar mai mulţi ani şi în mai multe etape a fost decanul Facultăţii de Chimie Industrială, devenită Tehnologie Chimică.

Este demn de remarcat şi ultimul său mare efort editorial din anii 1984 - 1985 când, fiind pensionat din 1974 şi profesor consultant la catedră, a elaborat şi tipărit la Editura Tehnică a treia ediţie a cursului său, care este şi în prezent fundamental pentru pregătirea inginerilor chimişti din România, indiferent de universitatea la care urmează cursurile, sub titlul "Operaţii unitare în ingineria chimică" în 3 volume.

A condus peste 30 de doctorate până în ultimul moment al existenţei sale fizice, care s-a încheiat la 30 martie 1991. Profesorii mai în vârstă din catedra noastră şi de la alte catedre similare din ţară sunt, de fapt, elevii profesorului Em. Bratu.

Subliniez, în încheiere, câteva trasături esenţiale care caracterizează personalitatea profesorului Em. Bratu ca profesor de inginerie chimică:

- A predat cele mai clare şi consistente cursuri pe care le-au audiat peste 30 promoţii de ingineri chimişti. Înainte de 1974, anul pensionării sale, ajunsese să rostească exact atâtea cuvinte câte erau necesare pentru deplina înţelegere a problemei prezentate.
- A introdus toate conceptele moderne ale ingineriei chimice pe măsură ce ele erau formulate, aducând şi importante contribuţii originale prin activitatea de cercetare desfăşurată, contribuţii publicate uneori direct în manualele sale ca de exemplu "schimbătoare de căldură spirale".
- La examene manifesta o exigenţă raţională, dădea multe note mari, fiindcă, dintr-un profund respect şi admiraţie, studenţii se pregăteau în mod deosebit la disciplina de inginerie chimică.
- Colaboratorii săi, tineri sau mai vârstnici, erau, pentru profesorul Em. Bratu, colegi şi oameni de la care era conştient că putea să înveţe, dar cu siguranţă nu în măsura în care aceştia învăţau de la dânsul.
- A pus accentul pe teorie dar încuraja, de câte ori era posibil, introducerea de noi lucrări practice, conştient că fără o pregătire experimentală, inginerul chimist rămâne incomplet pregătit ca profesionist.
- Era receptiv la teme propuse pentru tezele de doctorat de solicitanţi şi lăsa o deplină iniţiativă şi libertate de acţiune doctoranzilor săi. Coordonarea sa era discretă, dar deosebit de eficientă dacă i se cerea îndrumarea efectivă, dând, cu o deosebită generozitate, din cunoştinţele şi ideile sale originale. Niciodată nu a cerut să iscălească lucrările publicate de doctoranzii pe care îi conducea, încurajând colaborările cu alţi colegi şi întreţinând astfel o atmosferă ştiinţifică cu un bogat schimb de idei şi cu rezultate remarcabile. A iscălit numai lucrări la care a contribuit substanţial, de cele mai multe ori cu idei noi, teoretice şi experimentale.

Profesorul Em. Bratu rămâne un model demn de urmat, dar foarte greu de depăşit, având în vedere mai ales faptul că a introdus, pentru prima dată în România, disciplina de inginerie chimică pentru care a elaborat un manual complet, utilizat şi în prezent de studenţii secţiilor de inginerie şi tehnologie chimică, de la toate universităţile tehnice din ţară.

OCTAVIAN FLOAREA

# Amintiri despre profesorul Emilian A. Bratu

Sunt copleșit de emoția care mă cuprinde încercând să redau, în câteva rânduri, cum îl vedem noi, cât îl stimăm, prezența și locul pe care îl ocupă în conștiința noastră și cât îl iubim pe profesorul nostru, academicianul Emilian Bratu.

Știu însă că ceea ce voi scrie oferă o imagine incompletă și imperfectă, pentru că este greu să exprimi în cuvinte, ceea ce simți, încercând să vorbești de omul, care și-a pus amprenta pe mintea și sufletul multora. Ar trebui să dăm glas gândurilor a mii de specialiști, a generațiilor de intelectuali care ar putea să spună cât datorează profesorului Em. Bratu pentru formația lor complexă - inginerească, cetățenească, etică și morală.

Ca student și elev al dânsului, beneficiind de șansa de a lucra în catedra condusă de domnia-sa, am simțit și apreciat dragostea de oameni a profesorului Bratu, încrederea completată de un sprijin discret dar foarte substanțial față de cei tineri, influența deosebit de favorabilă pe care această puternică personalitate a exercitat-o asupra celor cu care a lucrat sau l-au cunoscut. Luminând fără a umbri, prin conștiinciozitatea caracteristică, prin competență, muncă stăruitoare și înalta sa responsabilitate, prin gingășie și delicatețe, prin capacitatea sa de a judeca și înțelege oamenii, profesorul Em. Bratu nu s-a impus ci și-a câștigat recunoașterea unanimă de om de omenie, de educator, profesor și șef de școală.

Menționam la începutul acestor rânduri dificultatea de a exprima în câteva cuvinte multiplele aspecte ale prestigioasei personalități a profesorului Em.A.Bratu.

Remarcabilele succese obținute în toate domeniile muncii domniei-sale ar putea crea, mai ales pentru cei mai tineri, imaginea unui om superocupat, nedispunând deloc de timp liber, detașat de anumite preocupări netangente muncii de creație. Imaginea ar fi total falsă. Excelent organizator, dispunând de o extraordinară capacitate de a-și ordona activitatea, capacitate recunoscută, de altfel de toți cei care au lucrat cu dânsul, profesorul Em.A.Bratu a căutat și a reușit să exceleze și sub alte multiple aspecte.

Academicianul Em.A.Bratu a fost un om de vastă cultură. O discuție cu dânsul, oricare ar fi fost subiectul, constituia un prilej de înaltă satisfacție intelectuală; de la o anecdotă veselă până la o dizertație asupra cunoașterii lumii contemporane, în funcție de locul și rolul discuției, profesorul Em.Bratu, prin stilul său caracteristic, prin erudiția sa, crea o atmosferă destinsă, intimă, luminând discret, dar total, inimile și mințile celor ce-l ascultau.

Prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Prof.Em.A. Bratu a fost un mare iubitor și admirator al naturii. Muntele, pădurea, mirosul de brad, de iarbă verde, de fân cosit, susurul izvoarelor îl fascinau. Era îndrăgostit de drumurile de munte, știa să descopere în fiecare colțișor, în fiecare poiană, în fiecare colină frumuseți pe care, sigur, nu le-ai fi bănuit. Cunoștea locurile, cunoștea oamenii, totul îl interesa în regiunile în care își petrecea concediile. Și oamenii de munte, cei care nu se înșală niciodată în a descoperi un om adevărat, îl cunoșteau și-l apreciau. Un exemplu: la o aniversare i-am expediat profesorului Bratu o telegramă, menționând numai localitatea, fără altă adresă. Telegrama a ajuns prompt la destinație, fără nici o întârziere. Și oamenii din satul respectiv, în semn de mare respect, îl considerau om de-al lor, demn să fie stimat și admirat. Și noi nu ne supărăm dacă și alți oameni îl consideră pe profesorul nostru ca profesorul lor. Dimpotrivă, ne mândrim și aceasta ne întărește convingerea că într-adevăr dânsul este al nostru, al tuturor.

De aceea ne considerăm îndreptățiți să afirmăm că prin personalitatea, prin rigurozitatea științifică și dăruirea de sine, prin umanismul și căldura sufletească pe care o degaja Academicianul Em.A. Bratu este "Profesorul nostru" nu numai pentru cei peste 5 000 de ingineri, pe care i-a format, ci și pentru toți cei care l-au cunoscut și îl recunosc în opera sa didactică, științifică și civică.

Nu pot încheia fără a aminti grija, ce a manifestat-o profesorul meu, pentru soarta ingineriei chimice. În discursul de recepție la Academia Română, rostit la 20 decembrie 1974, spunea:

"Îmi amintesc - în legătură cu aceasta - de o poezie citită demult, despre căutătorul pietrei filozofale. Căutătorul ridică o piatră din calea lui, o atinge de catarama de fier a cingătoarei și, după ce vede că fierul a rămas fier, aruncă piatra; a repetat operația de mai multe ori, de foarte multe ori. Cu trecerea timpului oboseala slăbea atenția, mișcările deveneau automate, necontrolate; într-un târziu observă că fierul cataramei se transformase în aur, dar piatra filozofală fusese de mult găsită și aruncată.

Este de așteptat ca Institutul de inginerie chimică să găsească și să valorifice pietre filozofale moderne".

Avem datoria și obligația față de profesorul nostru să veghem și să acționăm ca ingineria chimică să-și ocupe locul, care îl merită, în formarea inginerilor chimiști. Pentru că unii oameni, din învățământul chimic, înclină să considere că retehnologizarea înseamnă, în primul rând, creșterea ponderii tehnologiilor în planul de învățământ și reducerea până la desconsiderare a disciplinelor de inginerie chimică. Să ne amintim și în această situație de profesorul nostru Emilian A. Bratu.

RADU Z. TUDOSE
IOAN MĂMĂLIGĂ

# Coeficienţi individuali de transfer de masă la curgerea lichidelor în filme subţiri

C.Z.: 66. 096. 5

*The mass transfer in this film liquids flow is studied. The individual liquid phase absorption coefficients, as well as the local and individual ones on various lengths of the liquid film flow surface were determined. An equation for calculating the individual absorption coefficient, considering the flow lengths too, was established. The mass transfer intensification degree was determined in Reynolds number wide value limits.*

Tehnica filmelor subţiri are largi utilizări în procesele de transfer de masă şi căldură. De cele mai multe ori rezistenţa la transferul de masă este concentrată în faza lichidă. Absorbţia gazelor în filme lichide, pentru cazul în care rezistenţa la transfer este concentrată în faza lichidă, este un proces cu largi aplicaţii.

Emmert şi Pigford [5], Stirba şi Hurt [13], Lamourelle şi Sandall [8], Henstock şi Hanratty [6] au măsurat viteza de absorbţie în filme descendente de apă.

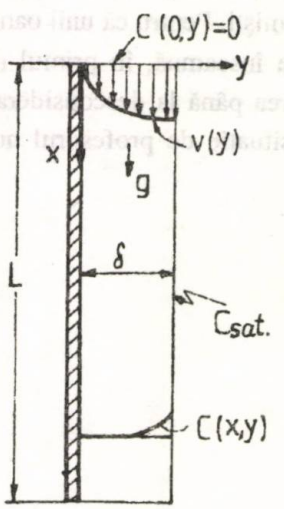



Fig.1. Modelul fizic al transferului de masă în filme lichide subţiri

Pentru filmele, care curg gravitaţional pe o suprafaţă verticală, structura filmului este diferită pe lungimea acestuia. Fluctuaţiile, care apar la curgerea lichidelor în filme subţiri, sunt reflectate, în cea mai mare măsură, de viteza transferului de masă. O reprezentare simplificată a unui film subţire de lichid descendent, pune în evidenţă faptul că transferul de masă este limitat de difuziunea în direcţia normală la curgere. Viteza de transfer de masă în direcţia normală este de ordinul raportului dintre difuzivitate şi grosimea filmului, iar viteza de transfer în direcţia de curgere este de ordinul vitezei medii de curgere a filmului. Pentru filmele subţiri de lichid, raportul dintre viteza de curgere şi viteza de difuziune este de ordinul $10^4$ - $10^6$.

Prezenţa valurilor pe suprafaţa filmului duce la importante creşteri ale intensităţii transferului de masă şi căldură [4, 18]. Evaluarea creşterii vitezelor de transport datorită valurilor a generat numeroase studii asupra hidrodinamicii filmelor, studii ce au pus în evidenţă o varietate de forme, mărimi şi viteze pentru valuri.

O serie de încercări de descriere a transferului de masă s-au limitat la filmul neted (fig.1).

Prof.dr. doc. RADU Z. TUDOSE, ing. IOAN MĂMĂLIGĂ, Institutul Politehnic Iaşi,
Facultatea de Chimie Industrială

Transferul de masă este descris de ecuația difuziunii convective, care pentru un sistem bidimensional poate fi simplificată la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) \tag{1}$$

Pentru filme netede în curgere staționară, dacă se înlocuiește în ecuația (1) profilul parabolic al vitezei în direcția de curgere, se obține:

$$v_x(y)\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{g\delta^2}{\upsilon}\left(\frac{y}{\delta} - \frac{y^2}{2\delta^2}\right)\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{2}$$

cu condițiile la limită pentru absorbție:

$$\begin{aligned} x = 0, \forall y \ , \quad & c(x,y) = 0 \\ y = 0, \forall x \ , \quad & c(x,\delta) = c_{sat} \\ y = 0, \forall x \ , \quad & \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \end{aligned} \tag{3}$$

Primele soluții ale acestei ecuații au fost date de Pigford, care a considerat timpul de contact gaz - lichid ca fiind scurt, astfel încât variația concentrației are loc numai pe o fracțiune de grosime a filmului, situată lângă interfața gaz-lichid. Înlocuind condiția $\frac{\partial c}{\partial y} = 0$ cu $c(x,0) = 0$, Pigford găsește soluția pentru fluxul local de masă la poziția x și fluxul mediu pe întreaga lungime a filmului care, conform teoriei duratelor scurte de contact, are forma:

$$N_{SCTT} = C_s\left(\frac{2Dg\delta^2 L}{\upsilon \cdot \pi}\right)^{0,5} \tag{4}$$

Experimentările efectuate pe filme netede au condus la aceeași dependență.

Pentru evitarea formării valurilor pe suprafața filmului, s-au folosit agenți tensioactivi de suprafață. În absența agenților tensioactivi, viteza de transfer este de 2 până la 3 ori mai mare decât cea observată pentru filme netede, la *Re* cuprins între 200 și 1200 și Sc cuprins între 400 și 500 pe o coloană de 1,1 m lungime [5].

Lewich [9] extinde teoria duratelor scurte de contact ținând seama că viteza variază cu grosimea filmului.Folosind modelul Kapitza (1949) ajunge la concluzia că intensitatea transferului de masă crește de aproximativ 1,15 ori.

Ruckenstein și Berbente [12], utilizând de asemenea modelul Kapitza, estimează, pentru valuri de amplitudine mică, o intensificare a transferului de 30%.

Banerjee și colaboratorii [3] propun un model al reînoirii suprafeței, care presupune că valurile se amestecă cu substratul peste care curg, aducând solvent proaspăt la interfață.

Datele pentru o mare varietate de investigații referitoare la absorbția gazelor în filme lichide, au fost corelate în funcție de *Re* și *Sc* de Henstock și Hanratty [6].

Diversitatea rezultatelor reflectă diversitatea dimensiunilor coloanelor folosite, a numerelor *Re* cuprinse între 100 și 30 000 și a numerelor *Sc* cuprinse între 250 și 1200 pentru care s-au făcut experimentările.

Analizând rezultatele cercetărilor privind absorbția gazelor în filme lichide descendente, ei au propus următoarea dependență [6]:

$$Sh \quad Sc^{-0,5} = 0,0077\,(m^+)^{1,5} \tag{5}$$

în care $m^+$ este grosimea adimensională a filmului exprimată prin relația:

$$m^+ = \left[(0,707Re^{0,5})^5 + (0,0310Re^{0,9})\right]^{0,20} \tag{6}$$

Înlocuind relația (6) în relația (5) se poate calcula coeficientul individual de transfer de masă:

$$k_L = 0,0077\left(\frac{D\upsilon}{\delta^2}\right)^{0,5}\left[(0,707Re^{0,5})^5 + (0,0310Re^{0,9})^5\right]^{0,30} \quad (7)$$

Conform teoriei duratelor scurte de contact:

$$k_{L,SCTT} = \left[\frac{3D\upsilon Re}{2\pi L\delta}\right]^{0,5} \quad (8)$$

Raportând (7) la (8) se obține gradul de intensificare a procesului de transfer, $E$:

$$E = \frac{k_L}{k_{L,SCTT}} = 0,0111\left(\frac{L}{\delta Re}\right)^{0,5}\left[(0,707Re^{0,5})^5 + (0,0310Re^{0,9})^5\right]^{0,30} \quad (9)$$

Gradul de intensificare $E$ depinde de numărul $Re$ și de lungimea filmului.

Mai recent Wasden și Dukler [18] au studiat transferul de masă în filme cu valuri, luând în considerare valuri izolate și valuri cu interacțiuni. Ei au pus în evidență valori ale coeficienților de transfer mai mari de 1,5 - 2,5 ori decât valorile prezise la absorbția gazelor în filme fără valuri.

Barrdahl [4] a rezolvat ecuația difuziunii convective pentru filme cu valuri la numere $Re$ mici, evidențiind o creștere substanțială a vitezei transferului de masă datorată prezenței valurilor pe suprafața filmului. El arată că intensitatea transferului de masă este proporțională cu grupul de numere adimensionale:

$$a^2(\omega\delta)^{1/2} \quad Re^{1/2} \quad Sc^{1/2} \quad (z+1)^{-3/2}$$

Studii asupra curgerii lichidelor în filme subțiri pe un plan vertical lung de 2000 mm [15] au evidențiat la numere $Re > 25$ existența a patru zone:

- o zonă fără valuri sau zonă de stabilizare a curgerii;
- o zonă de apariție a valurilor, caracterizată de valuri transversale normale la direcția de curgere;
- o zonă de stabilizare a valurilor formată din picături sau valuri tip "săgeată" produse prin ruperea valurilor transversale din zona precedentă. În această zonă au loc fenomene de coalescență și rupere. Predominant este fenomenul de coalescență și creștere a vitezei de deplasare a valurilor:
- o zonă cu valuri stabilizate în care amplitudinea și viteza valurilor devine constantă.

Pentru această zonă s-a elaborat un model fizic [16,17]. Conform modelului, filmul este format dintr-un substrat neted cu grosime constantă, pe suprafața căruia curg picături individuale, care nu-și modifică amplitudinea în lungul planului de curgere.

Modificarea structurii filmului de lichid în sensul curgerii conduce la ipoteza că viteza transferului de masă variază pe lungimea filmului.

Această lucrare urmărește să studieze variația coeficientului individual de transfer de masă pe lungimea suprafeței, pe care curge filmul de lichid și influența asupra acestuia a numărului $Re$. De asemenea, se urmărește variația coeficientului individual local de transfer de masă, determinat pe zone situate la distanțe diferite de distribuitor și valoarea medie pentru mai multe zone cumulate, ceea ce pune în evidență influența lungimii suprafeței, pe care curge filmul.

**Partea experimentală**

Experimentările s-au făcut cu sistemul apă-dioxid de carbon, pe instalația prezentată în figura 2.

Coloana de absorbție este formată din două tuburi concentrice. Filmul descendent de apă curge gravitațional pe peretele tubului interior (oțel Cr - Ni cu lungimea 2285 mm și diametrul exterior 30 mm) (6). Prin spațiul dintre tubul exterior (polimetacrilat de metil, diametrul interior 60 mm) și filmul de lichid circulă în contracurent cu viteză neglijabilă, dioxid de carbon pur. Înainte de intrarea în coloană dioxidul de carbon a fost saturat cu vapori de apă (8). Absorbția s-a făcut la temperaturi cuprinse între 18 și 30°C. Pentru determinarea coeficienților individuali de transfer de masă pe diferite zone situate pe lungimea tubului, conform figurii 2, s-au prelevat probe din 10 puncte. S-au folosit dispozitive speciale, ce au permis

luarea probelor de pe toată grosimea filmului şi de pe circa 1/4 din perimetrul coloanei. Concentraţia $CO_2$ în apă s-a determinat prin precipitare într-o soluţie de $Ba(OH)_2$ de concentraţie cunoscută şi titrarea excesului de $Ba(OH)_2$ cu HCl. S-a lucrat la numere Re cuprinse între 350 şi 5 000. La toate numerele Reynolds cu care s-a lucrat, pe suprafaţa filmului, au apărut valuri. Coeficientul individual de transfer de masă a fost calculat cu relaţia:

$$k_L = \frac{N_A}{A\Delta x_{med}} \qquad (10)$$

Coeficientul individual de transfer de masă a fost determinat pe 10 zone având lungimile prezentate în tabelul 1 şi situate la distanţe medii diferite de distribuitor, conform figurii 2.

**Tabelul 1**

ZONAREA COLOANEI DE ABSORBŢIE

| Zona | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lundimea zonelor, m | 0,20 | 0,210 | 0,435 | 0,210 | 0,220 | 0,210 | 0,210 | 0,210 | 0,215 | 0,165 |
| Distanţa medie între zonă şi distribuitor | 0,100 | 0,305 | 0,625 | 0,950 | 1,160 | 1,370 | 1,580 | 1,790 | 2,000 | 2,200 |
| Lungimea cumulată, m | 0,20 | 0,410 | 0,845 | 1,055 | 1,275 | 1,485 | 1,695 | 1,905 | 2,120 | 2,285 |

De asemenea, coeficientul individual de transfer de masă a fost calculat pentru lungimi cumulate ale coloanei, lungimi prezentate în tabelul 1.

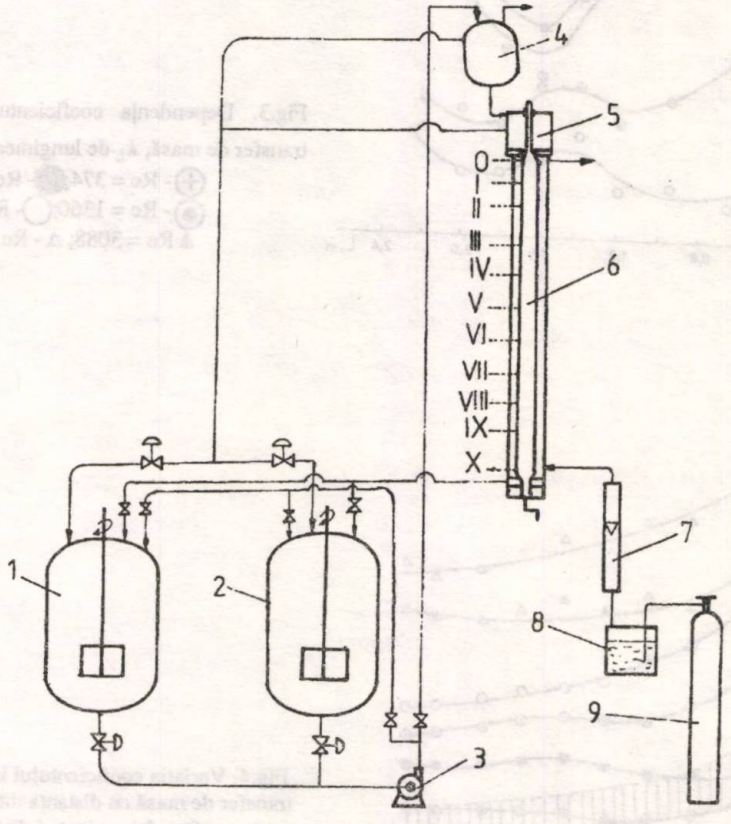



Fig.2. Schema de principiu a instalaţiei experimentale: *1,2* - vase cu amestecătoare; 3 - pompă; *4* - vas tampon; *5* - distribuitor; *6* - coloană de absorbţie; *7* - debitmetru pentru $CO_2$; *8* - vas de barbotare; *9* - butelie pentru gaz

**Rezultate experimentale şi discuţii**

Valorile coeficientului individual de transfer de masă au fost corelate cu lungimea coloanei, numărul Reynolds şi distanţa la care este situată zona faţă de distribuitor.

Coeficienţii individuali de transfer de masă au fost determinaţi pe zone şi lungimi cumulate ale coloanei, lungimi variind între 0,200 şi 2,285 m.Pentru cele 10 zone situate pe lungimea coloanei de absorbţie s-au determinat experimental coeficienţii individuali de transfer de masă şi s-au reprezentat grafic în funcţie de distanţa medie la care este situată zona faţă de distribuitor, pentru diferite numere Re (374, 2007, 3088 şi 4896) (fig. 3).

Pe primele zone situate la distanţe mici (0,2 - 0,8 m) de distribuitor se observă o scădere a coeficientului individual de transfer de masă cu creşterea distanţei.

Valorile experimentale ale coeficientului individual de transfer de masă prezintă un minim, care se deplasează spre distanţe mai mici pentru numere Reynolds mari (Re> 3000). Această deplasare poate fi pusă pe seama modificării lungimii zonei netede şi a zonei cu valuri transversale ordonate, la modificarea numărului Reynolds [14,19].

Pe următoarele zone ale coloanei, dependenţa coeficientului individual de transfer de masă, în funcţie de distanţa de la distribuitor, este în concordanţă cu modificarea structurii filmelor de lichid pe lungimea suprafeţei de curgere. La numere Reynolds mari, în zona cu valuri stabilizate, situată la partea inferioară a tubului, coeficientul individual local de transfer prezintă creşteri importante.

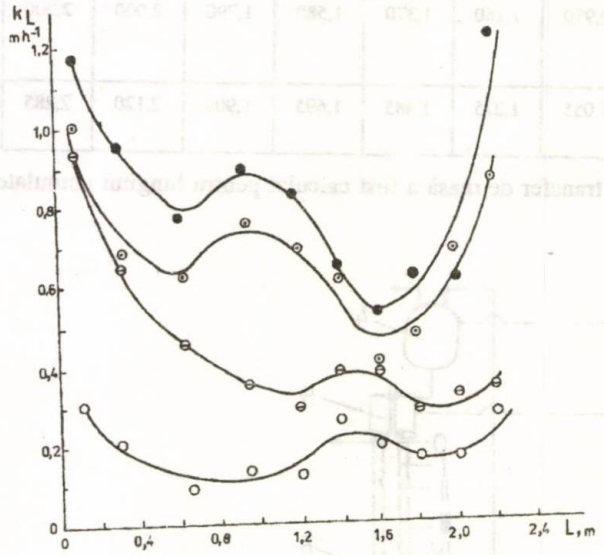



Fig.3. Dependenţa coeficientului individual de transfer de masă, $k_L$ de lungimea coloanei:
⊕ - Re = 374; ● - Re = 810;
⊙ - Re = 1360; ○ - Re = 2007;
▲ Re = 3088; Δ - Re = 4896

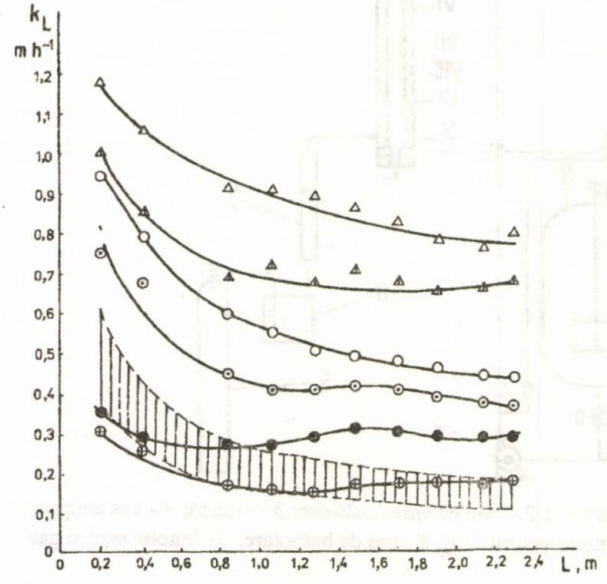



Fig.4. Variaţia coeficientului individual local de transfer de masă cu distanţa dintre zona pe care a fost determinat şi distribuitor:
○ - Re = 374; ⊖ - Re = 2007;
⊙ - Re = 3088; ● - Re = 4896

Variația coeficientului individual de transfer de masă, $k_L$, pe lungimea cumulată a coloanei, la 6 numere Reynolds (374, 810, 1360, 2007, 3088, 4896), este prezentată în figura 4. În zona haşurată din figură se încadrează valorile coeficienților individuali de transfer calculați cu relația (8), la numere Reynolds cuprinse între 374 și 4896. Grosimea filmului de lichid s-a calculat cu relația:

$$\delta = 0,90857 \upsilon_z Re^{0,333} \text{ m} \tag{11}$$

Majoritatea investigațiilor asupra transferului de masă în faza lichidă prezintă ecuații obținute pe baza funcției criteriale de forma:

$$Sh = f(Re, Sc, l_1, l_2, \cdots\cdots) \tag{12}$$

Urmărind dependența valorilor numărului Sherwood(determinat experimental) în funcție de numărul Reynolds, pentru patru lungimi ale coloanei de absorbție (0,200, 0,410, 0,845 și 2,285 m), conform figurii 5, s-a ajuns la concluzia că ecuația (12) este de forma:

$$Sh_m = CRe^m Sc^n \left(\frac{\upsilon_z}{L}\right)^p \tag{13}$$

Ecuații de aceeași formă au fost obținute de Koziol și colaboratorii [7] care au studiat absorbția $CO_2$ în apă pe o coloană de 1,5 m lungime. Pentru $Re \in (335 \div 1080)$ ei au recomandat relația:

$$Sh_m = 3,882 Re^{0,24} Sc^{0,5} \left(\frac{\upsilon_z}{L}\right)^{0,5} \tag{14}$$

obținută pe baza a 420 de puncte experimentale, abaterea fiind de ± 15%.

În tabelul 2 sunt prezentate comparativ valorile numărului Sherwood determinate experimental și valorile aceluiași număr calculate cu relația (14).

Valorile obținute cu relația (14) sunt apropiate de valorile experimentale numai la lungimi ale coloanei mai mari de 1,4 m. Pentru lungimi mai mici valorile calculate diferă mult de cele experimentale. Abaterile mari, care apar, pot fi puse pe seama faptului că relația (14) a fost dedusă pe baza datelor experimentale obținute pe o coloană de 1,5 m lungime.

Lucrând pe o coloană de lungime constantă, influența lungimii coloanei asupra numărului Sherwood nu s-a pus în evidență. La numere Reynolds mai mari de 1080, aceiași autori [7] au recomandat relația:

$$Sh_m = 8,923 \times 10^{-4} Re^{0,71} Sc^{0,5} \text{ , cu abaterea de ± 17\%} \tag{15}$$

În tabelul 3 sunt prezentate comparativ valorile numărului Sherwood determinate experimental și valorile aceluiași număr calculate cu relația (15).

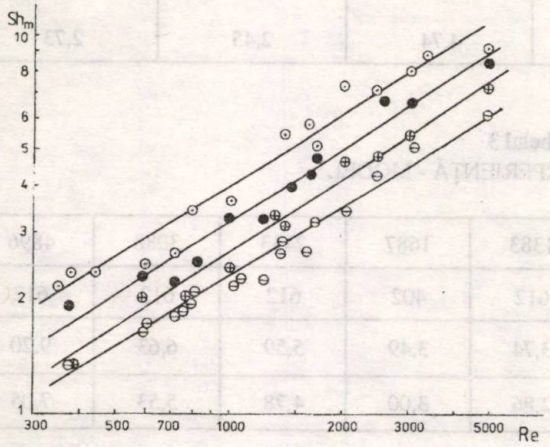



Fig. 5 $Sh_m$ funcție de Re pentru patru lungimi ale coloanei ⊙ - 0,200m; ● - 0,410 m; ⊕ - 0,845 m; ⊖ - 2,285 m

**Tabelul 2**

REZULTATE EXPERIMENTALE

| Re | Sc | L, m | $\nu_z \cdot 10^5$, m | $Sh_{m,c}$ | $Sh_{m,exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 374 | 585,5 | 0,200 | 4,82 | 6,04 | 2,35 |
| | 585,5 | 1,055 | 4,82 | 2,63 | 1,18 |
| | 585,5 | 1,485 | 4,82 | 2,22 | 1,20 |
| | 585,5 | 2,120 | 4,82 | 1,85 | 1,305 |
| 604 | 402,0 | 0,200 | 4,20 | 5,24 | 2,41 |
| | 402,0 | 1,055 | 4,20 | 2,28 | 1,71 |
| | 402,0 | 1,485 | 4,20 | 1,92 | 1,65 |
| | 402,0 | 2,120 | 4,20 | 1,61 | 1,53 |
| 810 | 559,5 | 0,200 | 4,74 | 7,05 | 3,44 |
| | 559,5 | 1,055 | 4,74 | 3,07 | 2,43 |
| | 559,5 | 1,485 | 4,74 | 2,58 | 2,16 |
| | 559,5 | 2,120 | 4,74 | 2,16 | 2,12 |
| 1076 | 417,6 | 0,200 | 4,26 | 6,18 | 3,06 |
| | 417,6 | 1,055 | 4,26 | 2,69 | 1,87 |
| | 417,6 | 1,485 | 4,26 | 2,27 | 1,94 |
| | 417,6 | 2,120 | 4,26 | 1,90 | 1,93 |
| 1300 | 417,6 | 0,200 | 4,26 | 6,47 | 3,68 |
| | 417,6 | 1,055 | 4,26 | 2,82 | 2,17 |
| | 417,6 | 1,485 | 4,26 | 3,37 | 2,08 |
| | 417,6 | 2,120 | 4,26 | 1,98 | 2,00 |
| 1360 | 559,5 | 0,200 | 4,74 | 7,89 | 5,54 |
| | 559,5 | 1,055 | 4,74 | 3,48 | 3,03 |
| | 559,5 | 1,485 | 4,74 | 2,93 | 3,08 |
| | 559,5 | 2,120 | 4,74 | 2,45 | 2,73 |

**Tabelul 3**

COMPARAȚIE EXPERIENȚĂ - MODEL

| Re | 1238 | 1300 | 1360 | 1383 | 1687 | 2433 | 3088 | 4896 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sc | 417 | 402 | 559,5 | 612 | 402 | 612 | 612 | 612 |
| $Sh_c$ | 2,86 | 2,91 | 3,54 | 3,74 | 3,49 | 5,59 | 6,63 | 9,20 |
| $Sh_{exp}$ | 2,26 | 2,20 | 3,08 | 2,86 | 3,00 | 4,78 | 5,53 | 7,05 |

Valorile $Sh_{exp.}$ au fost considerate pentru lungimea tubului de 1,485 m, valoare apropiată de lungimea coloanei folosită de Koziol şi colaboratori.

Pentru această lungime valorile calculate sunt mai mari cu 10 până la 30% decât valorile experimentale. Pentru lungimi ale tubului diferite de 1,485 m valorile experimentale diferă mult de cele calculate cu relaţia (15).

Analizând datele experimentale ale numărului $Sh_m$ obţinute pe lungimi ale coloanei cuprinse între 0,200 şi 2,285 m, numere Reynolds cuprinse între 300 şi 5000 şi temperaturi cuprinse între 18 şi 30°C, la absorbţia $CO_2$ în apă, conform figurii 5, se constată că lungimea coloanei de absorbţie are o influenţă însemnată asupra transferului de masă.

Se propune o ecuaţie, care corelează cu o abatere de ± 20% valorile experimentale obţinute, de forma:

$$Sh_m = 1,976 \times 10^{-2} Re^{0,56} Sc^{0,5} \left(\frac{\upsilon_z}{L}\right)^{0,21} \qquad (16)$$

Ecuaţia este valabilă pentru Re ∈ (300, 5000) şi lungimi ale coloanei cuprinse între 0,200 şi 2,300 m.

În figura 6 este prezentată dependenţa între numărul $Sh_m$ şi grupul adimensional $Re^{0,56} Sc^{0,5} (\upsilon_z/L)^{0,21}$. Linia continuă corespunde ecuaţiei (16), iar punctele reprezintă datele experimentale.

Rezultatele obţinute de diverşi autori, care au studiat transferul de masă în filme lichide, au fost prezentate de Henstock şi Hanratty [6] într-o diagramă sub forma dependenţei $ShSc^{-0,5}$ funcţie de $m^+$ conform relaţiei (6).

Pe o diagramă asemănătoare (fig.7), punctele experimentale obţinute se înscriu în domeniul datelor experimentale obţinute de diverşi autori. Pe diagramă au fost trasate linii, care aparţin fie unor modele teoretice, fie unor experimente.

Se poate observa că pentru aceeaşi valoare a grosimii adimensionale, $m^+$, s-au obţinut valori diferite ale grupului $Sh\,Sc^{-0,5}$, diferenţa fiind generată de faptul că numărul Sherwood variază în funcţie de lungimea suprafeţei de curgere.

Pe baza datelor experimentale s-a calculat gradul de intensificare a transferului de masă, raportând coeficientul individual de transfer de masă, determinat experimental la cel calculat cu relaţia (8). În figura 8 este dată variaţia gradului de intensificare a transferului, E, în funcţie de lungimea coloanei de absorbţie, pentru 4 valori ale numărului Reynolds (374, 810, 1360 şi 4896).

Gradul de intensificare are valori, care cresc odată cu creşterea numărului Reynolds şi a lungimii coloanei de absorbţie. Folosind relaţia (9) s-a calculat gradul de intensificare pentru diferite valori ale numărului Reynolds şi lungimi ale coloanei cuprinse între 0,2 şi 2,285 m. Valorile calculate au fost comparate cu valorile experimentale. Rezultatele pentru patru numere Reynolds sunt prezentate în figura 9.

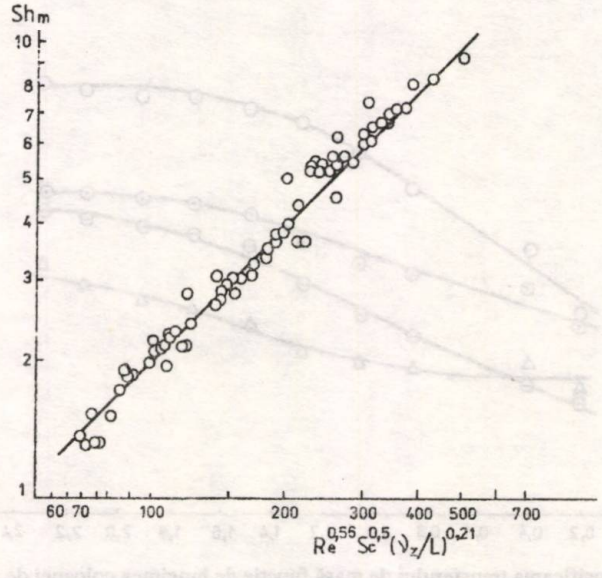



Fig.6. $Sh_m$ funcţie de $Re^{0,56} Sc^{0,5} (\upsilon_z/L)^{0,21}$

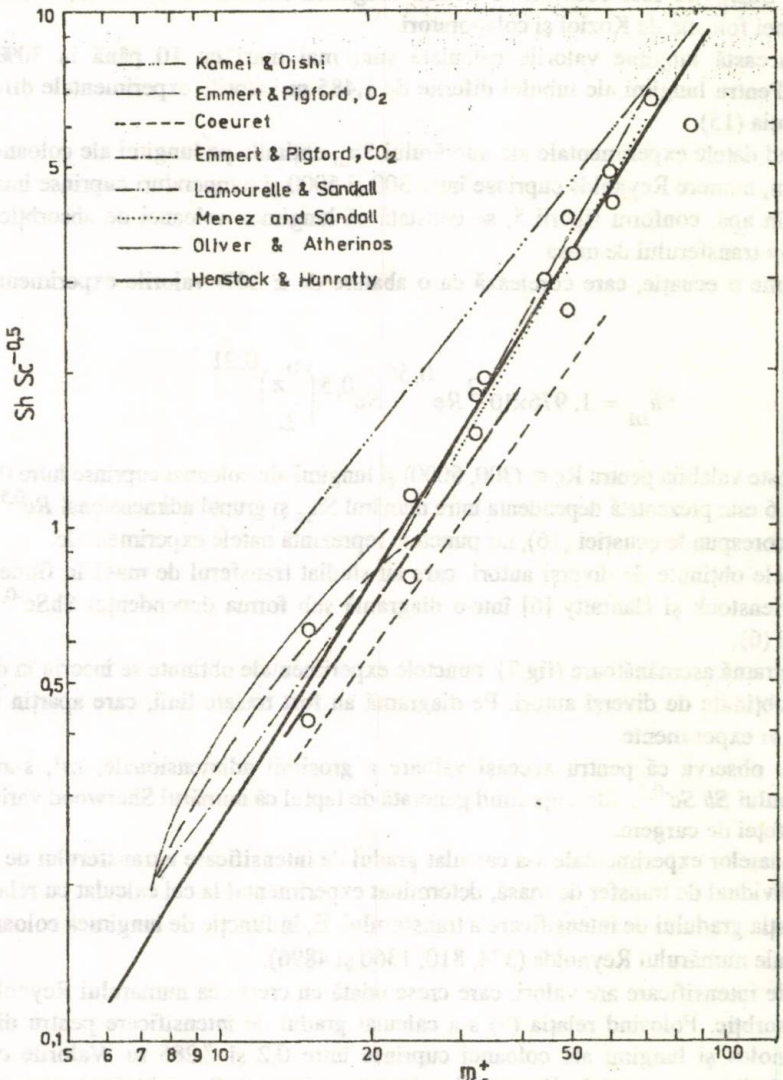



Fig.7. Dependența $ShSc^{-0,5}$ de $m^+$

**Linia continuă îngroșată reprezintă modelul Henstock și Hanratty, O - datele experimentale obținute de noi.**

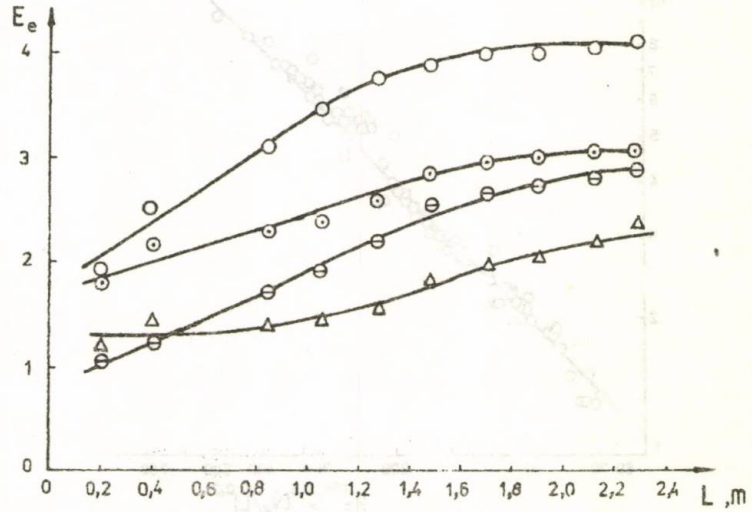



Fig.8. Intensificarea transferului de masă funcție de lungimea coloanei de absorbție:
Δ - Re = 374; ⊖ - Re = 810; ⊙ - Re = 1360; ○ - Re = 4896.

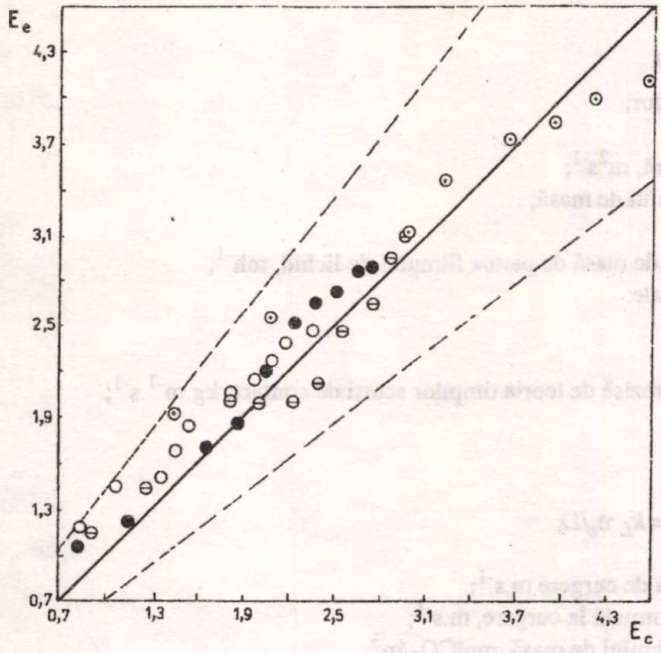



Fig.9. Abaterea intensificării vitezei de transfer determinată experimental față de intensificarea vitezei de transfer calculată cu relația (9):
○ - Re = 374; ● - Re = 810;
⊖ - Re = 1383; ⊙ - Re = 4896

Se propune următoarea relație de calcul a gradului de intensificare a transferului de masă:

$$E = 1,8835 \times 10^{-2} Re^{0,2265} \left(\frac{L}{\upsilon_z}\right)^{0,29} \quad (17)$$

cu abaterea maximă de ± 15%.

Relația a fost folosită raportând coeficientul individual de transfer, $k_L$, calculat cu relația (16) la cel calculat cu relația (8).

**Concluzii**

1. Rezultatele experimentale obținute la absorbția $CO_2$ în filme descendente de apă, pe un tub de 2,285 m lungime și diametrul de 30 mm, la numere Reynolds cuprinse între 350 și 5000 și numere Schmidt cuprinse între 400 și 610, pun în evidență faptul că valoarea coeficientului individual de transfer de masă este influențată și de lungimea coloanei de absorbție.

Investigațiile anterioare au pus în evidență influența numerelor Reynolds și Schmidt asupra transferului de masă [2,7]. Această lucrare evidențiază și influența lungimii coloanei de absorbție asupra coeficientului individual de transfer.

Prelucrând datele experimentale obținute pe lungimi ale coloanei cuprinse între 0,2 și 2,285 m, numere Reynolds cuprinse între 350 și 5000 și temperaturi ale apei între 18 și 30°C s-a obținut relația (16).

Relații de același tip, dar care nu iau în considerare lungimea coloanei de absorbție, se întâlnesc și în lucrările altor autori [3,6,7]. Datele experimentale prezentate în această lucrare verifică relațiile pe domenii înguste de numere Reynolds și pentru anumite lungimi ale coloanei.

2. S-a determinat gradul de intensificare a transferului de masă în limitele de lungimi și numere Reynolds menționate. Valorile obținute pe baza datelor experimentale au fost comparate cu valorile calculate cu relațiile obținute de alți autori.

Pe baza datelor experimentale s-a propus pentru calculul gradului de intensificare a transferului relația (17).

3. S-a pus în evidență variația coeficientului individual de transfer, determinat pe diferite zone, cu distanța medie dintre zonă și distribuitor, conform figurii 3.

Dependența este în concordanță cu modificarea structurii filmului descendent de lichid, pe lungimea coloanei.

**Notaţii**

$A$ - suprafaţa de transfer de masă, $m^2$;
$a$ - coeficient de amplitudine a valurilor;
$C$ - concentraţia, $kmol.m^{-3}$;
$D$ - coeficient de difuziune moleculară, $m^2s^{-1}$;
$E$ - gradul de intensificare a transferului de masă;
$g$ - acceleraţia gravitaţională, $m.s^{-2}$;
$k_L$ - coeficient individual de transfer de masă de partea filmului de lichid, $mh^{-1}$;
$l_1, l_2$ - criterii geometrice adimensionale;
$L$ - lungimea filmului de lichid, m;
$m^+$ - grosimea adimensională;
$N_{SCTT}$ - viteza de transfer de masă prezisă de teoria timpilor scurţi de contact, $kg.m^{-1}.s^{-1}$;
$N_A$ - fluxul transferat, moli $CO_2$/h;
$Re$ - numărul Reynolds = $4\ \Gamma/\eta$;
$Sh$ - numărul Sherwood = $k_L\delta/D$;
$Sh_m$ - numărul Sherwood modificat = $k_L\ \upsilon_z/D$;
$Sc$ - numărul Schmidt = $\upsilon/D$;
$v_x$ - componenta vitezei după direcţia de curgere $m.s^{-1}$;
$v_y$ - componenta vitezei în direcţia normală la curgere, $m.s^{-1}$;
$\Delta X_{med}$ - forţa motrice medie a transferului de masă, $molCO_2/m^3$;
$x$ - coordonata axială, m;
$y$ - coordonata normală, m;
$z$ - viteza adimensională a valurilor;
$\Gamma$ - debitul raportat la perimetrul udat, $kg.m^{-1}s^{-1}$;
$\delta$ - grosimea medie a filmului, m;
$\omega$ - numărul valurilor, $m^{-1}$;
$\eta$ -viscozitate dinamică,$kg\ m^{-1}s^{-1}$;
$\upsilon_z$ -lungimea caracteristică = $(\upsilon^2/g)^{0,333}$, m;

**Bibliografie**


1. ARAGAKI,T., NAKAYAMA,S., SUZUKI,M. şi TOYAMA, S., Int.Chem.Eng., **27**, nr.2, 1987 p.326
2. BRONIARZ,L., Inzynieria Chemiczna i Procesowa,nr. 2, 1991, p.227
3. BANNEJEE,S., RHODES,E. şi SCOTT,D.S., Chem.Eng.Sci., **22**, 1967, p.43
4. BARRDAHL,R.A.G., AIChE Journal, **34**, 1988, p.493
5. COEURET,P., JAMET,B. şi RONCO,J.J., Chem. Eng.Eci., **25**, nr.17, 1970
6.EMMERT,R.E. şi PIGFORD,R.L., Chem.Eng.Prog., **50**, 1954 p.87
7. HENSTOCK,W.H. şi HANRATTY,T.J., AIChE Journal, **25**, nr.1, 1979 p.122
8. KOZIOL,K., BRONIARZ,L. şi NOWICKA,T., Int.Chem.Eng., **20**, 1980, nr. 1, p.136
9.LAMOURELLE,A.P. şi SANDALL,O.C., Chem.Eng.Sci., **27**, 1972, p.1035
10. LEWICH,V.G., Physicochemical Hydrodinamics, Prentice-Hall, New York, 1962
11. MAKAROV,B.A., VOINOV,N.A. şi NIKOLAEV,N.A., Teor.Osn.Him.Teh. **24**, nr.4, 1990, p.442
12. Mc CREADY, M.J. şi HANRATTY,T.J., AIChE Journal, **31**, nr.12,1985,p.2066
13.RUCKENSTEIN,E. şi BERBENTE,C.P., Chem.Eng.Sci., **20**, 1965, p.795
14. STIRBA,C. şi HURT, AIChE Journal, **1**, 1955,p.178
15. TAILBY,S.R. şi PORTALSKI,S., Chem.Eng.Sci., **17**, nr.4, 1962 p.283
16. TUDOSE,R..Z. şi NĂFORNITĂ, C. Rev.Roum.Chim., **25**, nr.1, 1980 p.155
17. TUDOSE,R.Z. şi VITAN,Fl., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr.2, 1986, p.132
18. TUDOSE,R.Z. şi VITAN,Fl., Rev. Chim. (Bucureşti), 37,nr.7, 1986 p.611
19. WASDEN,F.K. şi DUKLER,A.E., AIChE Journal, **36**, nr.9, 1990, p.1379
20. ZĂINESCU,Cr., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iaşi, 1984


Intrat în redacţie : 22 V 1992

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

# Intercondiţionarea transfer de masă - bioproces în bioreactoare

## III. Reactorul biochimic

C.Z.: 66. 023:573. 6

*The process of substrate biochemical transformation to products, characterized by the high stereospecificity enzymes participation as catalyst, is the result of the interconditioning between the local impulse and mass transfer, that determines the specific speed, concentration and biochemical reaction profiles, responsible for the substrate consumption and therefore for maintaining a non-null total transformation driving force. One of the ways to approach these interconditionings is to use the generalized efficiency factor concept, useful especially in case of enzymes immobilized on an inert matrix. The paper studies the consequences induced upon the efficiency factor value by the nonlinear character of the enzymatic reaction, adequate conclusions on the efficient operation of a biochimical process being draw. At the same time, another method for approaching the abovementioned interdependence is analyzed, that is by using the bioprocess biochemical reactor mathematical model, rendering evident the high volume of useful information obtained*

Procesul biochimic de transformare a substratului în produşi de reacţie implică prezenţa, în mediul biologic, a enzimei, catalizator cu înaltă specificitate, care permite lucrul la temperaturi ambiante şi la presiunea atmosferică. Enzimele participante la procesul biochimic se pot afla *libere*, dizolvate în mediul biologic, sau *imobilizate*, reţinute, prin unul din procedeele ce vor fi detaliate ulterior, într-o structură tridimensională bine definită. Ponderea proceselor biochimice, care se desfăşoară catalizate de enzime *libere*, este din ce în ce mai mică, datorită, în principal, dezavantajului că acestea sunt evacuate din reactorul biochimic împreună cu mediul de reacţie, ceea ce presupune, în aval, o etapă suplimentară de recuperare a lor. Majoritatea enzimelor utilizate industrial sunt relativ ieftine şi impure, în aceste circumstanţe costurile implicate de operaţiile de separare fiind importante [1]. Avantajele utilizării enzimelor nepurificate sunt:

a) costurile iniţiale considerabil scăzute;

b) cantitatea mai mare de material enzimatic vehiculată (pierderile de material enzimatic, inevitabile în procesul transportului şi manipulării, implică enzime *diluate*).

### Factorul de amplificare, măsură a intercondiţionării transfer de masă-enzime imobilizate

Dezavantajele utilizării celulelor în prelucrarea diferitelor substrate, faţă de folosirea enzimelor, mai ales *imobilizate*, sunt [1]:

- o parte semnificativă a substratului este utilizată pentru creşterea populaţiei de microorganisme, având drept consecinţă micşorarea randamentului în produsul util. De asemenea, populaţia de celule se poate dezvolta necontrolat, ajungându-se la diminuarea semnificativă a volumului util de reacţie;

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, dr.ing. VASILE LAVRIC, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

- microorganismele sunt complexe, fiind formate din foarte multe enzime care participă la metabolismul celular, constituit din mai multe căi metabolice. Se formează, astfel, mai mulţi produşi, ceea ce complică semnificativ procesul de separare din avalul reactorului biologic;

- acumularea microorganismelor, ca şi mutaţiile genetice, care survin în cadrul operării continue, ridică probleme deosebite de conducere a procesului;

- mediul biologic necesar dezvoltării microorganismelor este foarte complex;

- există dificultăţi inerente în menţinerea unei anumite specii de microorganisme, dezvoltarea unei asemenea specii fiind costisitoare;

- costurile implicate de construcţia şi operarea unor reactoare biologice utilizabile în condiţii aseptice sunt mari.

Problema esenţială, care trebuie rezolvată, când se doreşte utilizarea unei enzime într-un bioreactor, este menţinerea ei în sistem cu costuri cât mai mici, fără a implica o fază ulterioară de separare a ei din produsul de reacţie. Aceasta se poate realiza cu ajutorul unei operaţii specifice, numită *imobilizare*. Enzimele imobilizate pe suport solid pot fi utilizate drept catalizatori suspendaţi în mediu de reacţie, în strat fix sau fluidizat, precum şi în bioreactoarele cu membrane.

Pe lângă avantajele enumerate anterior, utilizarea enzimelor imobilizate are şi o serie de dezavantaje, faţă de prelucrarea substratului cu ajutorul celulelor [1]:

- la temperaturile normale de lucru, enzimele *in vitro* au o stabilitate redusă;

- abilitatea microorganismelor de a sintetiza enzime;

- funcţionarea unui sistem enzimatic este *efectivă* numai dacă centrii activi sunt într-o poziţie sterică potrivită.

*Procedee de imobilizare*

Enzimele pot fi imobilizate în patru moduri [2], pentru fiecare mod existând foarte multe procedee specifice suporturilor utilizate.

Absorbţia

Absorbţia enzimelor pe un suport activ este cea mai veche tehnică de imobilizare cunoscută şi utilizată. Trebuie precizat că suportul utilizat este specific enzimei, ceea ce constituie un dezavantaj al metodei. Un alt dezavantaj este coeziunea relativ scăzută între enzimă şi suport, ceea ce implică posibilitatea ca, pentru condiţii de operare mai energice, enzima să nu mai poată fi reţinută, trecând în mediul biologic. Câteva exemple de sisteme enzimă - absorbant sunt: *Ribonuclează* pe răşina schimbătoare de ioni *Dowex-50, Asparginază* pe carboxi metil celuloză, *Invertază* pe cărbune de lemn.

Capsularea. Includerea în structuri geliforme

Prin *capsulare*, volume foarte mici (diametrul particulelor cuprins între 4 μm şi 1 mm) de soluţie conţinând enzime sunt înconjurate de membrane permeabile de nylon, colodiu sau poliuree. Imobilizarea se realizează în urma unui proces de polimerizare în emulsie. Capsulele astfel obţinute, cu o bună rezistenţă mecanică, pot fi utilizate în bioreactoarele cu agitare [1], rezistând bine forţelor de forfecare, putând fi uşor reţinute prin sitare sau sedimentare din efluent. Prin capsulare, enzimele sunt protejate împotriva unei eventuale contaminări prin intermediul mediul biochimic. Un alt domeniu major de utilizare îl constituie cel medical, deoarece permite eliminarea completă, din organism, a capsulelor [2].

Includerea în structuri geliforme cum sunt poliacrilamidele, agar-agar sau gelatină se realizează printr-un proces de polimerizare cu iniţiere termică sau peroxidică a unei soluţii apoase, care conţine atât enzime cât şi monomerul, realizându-se, astfel, o anume segregare a enzimei, care este benefică transformării biochimice [1]. Astfel, *tripsina, papaina, ribonucleaza* şi *aldolaza* au putut fi introduse într-o structură geliformă de poliacrilamidă, cu o activitate enzimatică de până la 6.6% [2]. Există câteva probleme legate de imobilizarea enzimelor în structuri geliforme: enzimele tind să părăsească structura, există enzime care atacă structura şi, în general, enzimele hidrolitice *(amilaza, proteaza, dextrinaza)* nu pot fi incluse în astfel de structuri, deoarece substratul, pe care ele trebuie să-l prelucreze, are masa moleculară mare şi nu poate pătrunde prin gel.

Includerea în structuri reticulare

Enzimele se pot lega între ele, pentru a forma structuri reticulate, prin intermediul substanţelor cu grupe bifuncţionale potrivite, cum ar fi *aldehida glutamică* sau *acidul disulfonic bis-diazobenzidinic*. Iau

naştere, în felul acesta, membrane sau structuri reticulate tridimensionale. Procedura obţinerii de structuri tridimensionale implică, într-o primă fază, absorbţia enzimelor la suprafaţa unor particule de dimensiuni dorite, urmată de stabilizarea structurii prin reacţia cu aldehida glutamică [2]. Caracteristic acestor structuri este posibilitatea substratului de a accede cu uşurinţă la situsul activ al enzimei, precum şi absenţa limitărilor difuzionale.

Legarea covalentă de purtător

Legarea covalentă a enzimelor de purtător este, de departe, cea mai utilizată tehnică de imobilizare a acestora. Legarea se face cu ajutorul grupelor funcţionale ale enzimelor, cum ar fi: α- şi ε- *amino*, α-, β- şi γ- *carboxil, cisteina* (*-SH*), *serina* (*-OH*), *histidina* (*-imidazol*) şi *tirosina* (*-ciclul fenolic*) [2]

**Modelarea matematică a imobilizării enzimelor pe suport poros**

Utilizarea enzimelor imobilizate a câştigat, în ultimii ani, o răspândire accelerată, impunîndu-se, din acest motiv, nu numai o mai bună cunoaştere a proceselor enzimatice înseşi, ci şi necesitatea modelării fenomenului de imobilizare a una sau două enzime pe acelaşi suport. În timpul formării catalizatorului, moleculele de enzimă difuzează în interiorul suportului poros, adsorbindu-se sau legându-se covalent de suprafaţa internă a acestuia [3]. Ca o consecinţă a interacţiilor parametrilor fizico-chimici implicaţi în desfăşurarea acestui proces nestaţionar, distribuţia enzimei în interiorul suportului este neuniformă. Cu toate că procesele fizice şi chimice, care stau la baza imobilizării mai multor enzime pe acelaşi suport, sunt similare cu acelea întâlnite la imobilizarea uneia singure, există câteva aspecte proprii producerii catalizatorului multienzimatic, cum ar fi raportul constantelor de viteză şi competiţia speciilor enzimatice pentru acelaşi centru activ al suportului. Ţinând seama de complexitatea obţinerii catalizatorilor bi-enzimatici, se va prezenta, în cele ce urmează, modelarea matematică a acestui proces [3]. Se presupune că imobilizarea are loc izoterm, într-un reactor discontinuu. Moleculele de enzimă difuzează prin mediul, în care sunt dizolvate, către intrarea în porul particulei suport şi apoi, prin por, în interiorul acesteia. Ipotezele simplificatoare, care permit modelarea matematică a procesului, sunt:

- particula de purtător este sferică;
- se neglijează transportul convectiv al enzimelor în interiorul particulelor, deoarece porii sunt uzi;
- distribuţia grupelor funcţionale necesare cuplării, în interiorul suprafeţelor porilor, este presupusă constantă;
- volumul de soluţie cu enzime rămâne constant pe toată durata reacţiei.

Se presupune că viteza locală de cuplare a enzimei individuale la suport este proporţională cu produsul dintre concentraţia de enzimă din particulă şi centrii activi vacanţi. Considerând că reacţiile sunt reversibile şi că fiecare enzimă are propria sa afinitate pentru suport, se pot scrie vitezele locale de imobilizare:

$$V_{im1} = k_{im1} e_1 \left(1 - \frac{e_{s1} a_1}{q_m} - \frac{e_{s2} a_2}{q_m}\right) - k_{d1} \left(\frac{e_{s1} a_1}{q_m}\right) \quad (1)$$

$$V_{im2} = k_{im2} e_2 \left(1 - \frac{e_{s1} a_1}{q_m} - \frac{e_{s2} a_2}{q_m}\right) - k_{d2} \left(\frac{e_{s2} a_2}{q_m}\right) \quad (2)$$

În cazul în care legarea enzimelor se face covalent la suport, în relaţiile (1-2) rămân numai termenii corespunzători ecuaţiei directe. Exprimarea cantitativă a fluxului difuzional intern este o problemă dificilă, deoarece nu există nici o teorie satisfăcătoare, care să descrie difuzia unor enzime nesferice printr-un material poros, în care au loc reacţii chimice de cuplare, care modifică fracţia locală de goluri. Din acest motiv, se foloseşte o expresie simplificată, asemănătoare cu *legea lui Fick*, care descrie fluxul difuzional al enzimei:

$$J_{ri} = -D_{ei}(r) \left(\frac{\partial e_i}{\partial r}\right) \quad (3)$$

Coeficientul de difuzie a speciei enzimatice *i*, $D_{ei}$, este funcție de rază, deoarece concentrația de enzimă imobilizată pe pereții porului este funcție de rază. În lucrarea citată, se detaliază modul în care poate fi calculat acest coeficient de difuzie, amendând modelele cunoscute în literatură și general acceptate [4, 5].

Difuzia enzimei prin porul suportului, cuplată cu reacția de imobilizare, poate fi descrisă de ecuațiile:

$$t' = 0 \quad \left| \begin{array}{l} e_{b1} = e_{b1o} \\ e_{b2} = e_{b2o} \\ e_{s1} = e_{s2} = 0 \end{array} \right.$$

$$r = 0 \quad \left\{ \frac{\partial e_1}{\partial r} = \frac{\partial e_2}{\partial r} = 0 \right.$$

$$r = R \quad \left| \begin{array}{l} D_{e1} \dfrac{\partial e_1}{\partial r}\bigg|_R = k_{m1}\left(e_{b1} - e_1\big|_R\right) \\ D_{e2} \dfrac{\partial e_2}{\partial r}\bigg|_R = k_{m2}\left(e_{b2} - e_2\big|_R\right) \end{array} \right.$$

În lucrarea citată este descrisă, în detaliu, procedura de adimensionalizare și, apoi, rezolvare a modelului matematic prezentat, împreună cu condițiile la limită aferente. Se prezintă, în continuare, concluziile care se desprind în urma rezolvării modelului. S-a constatat că presupunerea conform căreia enzimele ar fi uniform distribuite în interiorul particulei de suport nu este validată de realitate, ceea ce presupune reconsiderarea concluziilor deduse utilizând această ipoteză. De asemenea, s-au stabilit condițiile experimentale în care se pot obține distribuții uniforme ale enzimelor în interiorul particulei de catalizator.

Când reacția biochimică se desfășoară catalizată de enzima imobilizată în porul suportului simultan cu difuzia substratului, procesul încetează de a mai fi strict consecutiv, conceptul de etapă determinată de viteză ne mai fiind aplicabil [6]. Rezistența la transferul de masă, implicată de difuziune, determină apariția unui profil de concentrație, atât pentru substrat, cât și pentru produșii de reacție. Pentru a se cuantifica influența difuziei interne asupra procesului biochimic, indiferent de geometria particulei suport sau ordinul reacției biochimice, se introduce conceptul de *factor de eficacitate generalizat* [4], definit de relația:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 D_{e1}\frac{\partial c_1}{\partial r}\right] - k_{im1} S_g \rho_p c_1\left(1 - \frac{e_{s1}a_1}{q_m} - \frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) + k_{d1} S_g \rho_p\left(\frac{e_{s1}a_1}{q_m}\right) = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon e_1 k_{p1}) \tag{4}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 D_{e2}\frac{\partial c_2}{\partial r}\right] - k_{im2} S_g \rho_p c_2\left(1 - \frac{e_{s1}a_1}{q_m} - \frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) + k_{d2} S_g \rho_p\left(\frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon e_2 k_{p2}) \tag{5}$$

Variația, în timp, a concentrației de enzime imobilizate în porii suportului este descrisă de relațiile:

$$\frac{\partial e_{s1}}{\partial t} = k_{im1} S_g e_1\left(1 - \frac{e_{s1}a_1}{q_m} - \frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) - k_{d1} S_g\left(\frac{e_{s1}a_1}{q_m}\right) \tag{6}$$

$$\frac{\partial e_{s2}}{\partial t} = k_{im2} S_g e_2\left(1 - \frac{e_{s1}a_1}{q_m} - \frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) - k_{d2} S_g\left(\frac{e_{s2}a_2}{q_m}\right) \tag{7}$$

Consumul de enzime din soluția aflată în reactorul discontinuu se poate determina efectuând bilanțul acestora, în regim nestaționar, considerînd că tot ceea ce dispare din soluție a trecut, prin difuzie, prin suprafața de intrare a porilor.

$$V_b \frac{de_{b1}}{dt} = -\left(\frac{m_p}{\rho_p}\right)\left(\frac{3}{R}\right)\left(D_{e1}\frac{\partial e_1}{\partial r}\bigg|_R\right) \tag{8}$$

$$V_b \frac{de_{b2}}{dt} = -\left(\frac{m_p}{\rho_p}\right)\left(\frac{3}{R}\right)\left(D_{e2}\frac{\partial e_2}{\partial r}\bigg|_R\right) \tag{9}$$

Condițiile inițiale și la limită pentru modelul matematic descris de ecuațiile (1-9) sunt:

$$\eta = \frac{\textit{viteza de reacție, considerând difuzia internă}}{\textit{viteza de reacție, neglijând difuzia internă}} = \frac{\frac{1}{V_p}\int \mu \, dV_p}{\mu_s} \tag{10}$$

Pentru un suport având forma unei plăci, ecuația de conservare a substratului, scrisă pentru condiții izoterme, este [5]:

$$\frac{d}{dz}\left(D_e \frac{dS}{dz}\right) = V(S) \tag{11}$$

În ecuația (11), coeficientul efectiv de difuzie, $D_e$, se consideră dependent de concentrația substratului. Definind variabila auxiliară $P$ ca fiind $dS/dz$, schimbarea de variabilă conduce la ecuția:

$$\frac{d}{dS}(D_e P)^2 = 2VD_e \tag{12}$$

care, integrată în funcție de $S$ din centrul particulei până într-un punct oarecare din interiorul acesteia și utilizând condiția ca în centrul particulei concentrația de substrat să fie finită ($P = 0$), duce la:

$$(D_e P)^2 = 2\int_{S_o}^{S} D_e(\alpha)\, V(\alpha)\, d\alpha \tag{13}$$

Trebuie precizat că, în ecuația (13), $S_o$ înseamnă concentrația de substrat din centrul particulei, care poate să nu fie nulă. Explicitând variabila $P$ din ecuația (13), se obține:

$$P = \frac{dS}{dz} = \frac{2^{1/2}}{D_e}\left[\int_{S_o}^{S} D_e(\alpha)\, V(\alpha)\, d\alpha\right]^{1/2} \tag{14}$$

Integrând și ecuația (14) între aceleași limite, se poate obține o ecuație implicită în $S_o$:

$$L = \frac{1}{2^{1/2}}\int_{S_o}^{S_s} D_e(\beta)\left[\int_{S_o}^{\beta} D_e(\alpha)\, V(\alpha)\, d\alpha\right]^{-1/2} d\beta \tag{15}$$

În ecuația (15) s-a notat concentrația substratului la suprafața particulei de suport cu $S_s$. *Factorul de eficacitate generalizat* se obține, ținând seama că, pentru starea staționară, ecuția (11) poate fi rescrisă:

$$\int_0^L V dz = \int_0^L \frac{d}{dz} D_e \frac{dS}{dz} dz = D_e(S_s)\frac{dS(L)}{dz} \tag{16}$$

În consecință, utilizând ecuația de definiție (10), se obține:

$$\eta = \frac{D_e(S_s)\dfrac{dS(L)}{dz}}{L\mu_s} \tag{17}$$

Combinând ecuațiile (14) și (17), se ajunge la relația:

$$\eta = \frac{2^{1/2}}{L\mu_s}\left[\int_{S_o}^{S_s} D_e(\alpha)\, V(\alpha)\, d\alpha\right]^{1/2} \tag{18}$$

Relația (18), care desemnează *factorul de eficacitate generalizat*, poate fi utilizată pentru a defini modul *Thiele*, valabil indiferent de forma geometrică, de ordinul de reacție, precum și de relația de calcul a difuzivității efective [4]:

$$\phi = \frac{V_p \mu_s}{A 2^{1/2}}\left[\int_{S_o}^{S_s} D_e(\alpha)\, V(\alpha)\, d\alpha\right]^{-1/2} \tag{19}$$

Există anumite expresii de viteză, care determină existența mai multor stări staționare, caz în care aplicabilitatea modulului *Thiele* generalizat nu este recomandată, deoarece cu ajutorul acestei metode se poate evidenția numai o singură stare staționară [5]. Se poate ajunge la o condiție necesară și suficientă pentru unicitatea stării staționare [4]:

$$(S-S_s)\frac{d\ln\mu}{d\mu} \le 1 \tag{20}$$

Dacă în relația (20) se introduce, pentru viteza specifică de reacție, V, o cinetică de ordinul *n*, se poate concluziona că se obțin mai multe stări staționare pentru $n \le 0$. Aceasta demonstrează că, în cazul în care, pentru procesul biochimic este aplicabilă cinetica *Michaelis-Menten*, nu există mai multe stări staționare în particula de suport în care sunt imobilizate enzimele, deoarece ordinul de reacție $n \in (0,1)$ [4].

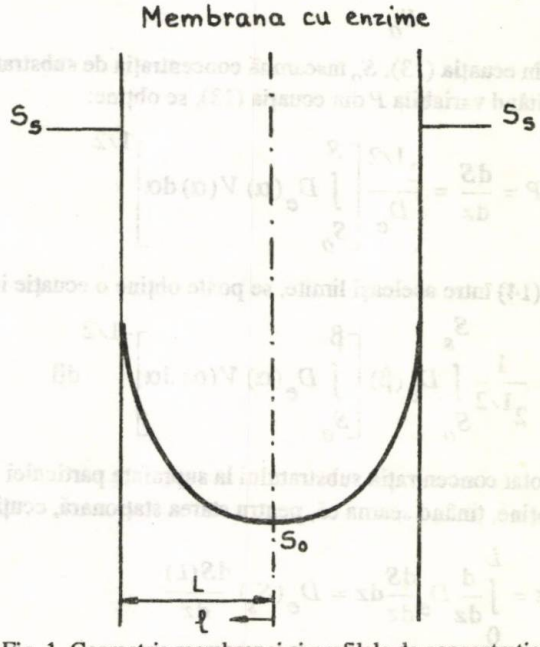



Fig. 1. Geometria membranei și profilele de concentrație

*Factorul de eficacitate generalizat* trebuie să țină seama de complexitatea reacțiilor enzimatice, care pot suferi inhibiții atât din partea substratului, cât și din partea produsului. Se va considera, în cele ce urmează, că enzimele au fost imobilizate pe un suport solid sub formă de membrană, de grosime 2L și secțiune A [7] (fig.1). Imersând această membrană în soluția conținînd substratul, va apare o repartizare a substratului și produsului între soluție și membrană.

Dacă nu există rezistență la transferul de masă către membrană, concentrația substratului, la suprafața acesteia, se poate exprima cu ajutorul relației de echilibru:

$$S_s = H S_b \tag{21}$$

în care $H$ reprezintă coeficientul de repartiție, putând fi calculat cu relația (8):

$$H = \exp(\bar{n}\varepsilon\Omega/kT) \tag{22}$$

Dacă rezistența la transferul de masă de la mediu la membrană nu poate fi neglijată, nu există o soluție analitică a problemei, deoarece ordinul reacției *Michaelis-Menten* este diferit de unu. Se impun, pentru a putea dezvolta soluții analitice în toate situațiile de interes, câteva ipoteze simplificatoare:

- se consideră că enzima are activitate uniformă în toată membrana;
- atât difuzia substratului, cât și cea a produsului sunt bine descrise de *legea lui Fick*, putându-se defini un coeficient global de difuzie, pentru întreaga particulă;
- în mediul biochimic există un singur substrat, $S$;
- sistemul este în starea staționară.

Substratul și produsul de reacție sunt transportați către și de la locul reacției prin difuzie. Considerând un element diferențial de volum în membrana cu enzime imobilizate, se poate scrie ecuția de bilanț, pentru starea staționară:

$$D_{ep}\frac{d^2S}{dl^2} - V(S) = 0 \tag{22'}$$

$$D_{ep}\frac{d^2P}{dl^2} + V(S) = 0 \tag{23}$$

Condițiile la limită necesare pentru integrarea ecuațiilor (22 - 23) sunt:

$$l = L \;\Big|\; \begin{array}{l} S = S_s \\ P = P_s \end{array}$$

$$l = 0 \;\Big|\; \begin{array}{l} \dfrac{dS}{dl} = 0 \quad (S = S_0) \\ \dfrac{dP}{dl} = 0 \end{array} \tag{24}$$

Prin însumarea ecuațiilor (22-23) și integrarea rezultatului între limitele $l = 0$ și $l = 1$, utilizând condițiile la limită (24), se ajunge la :

$$D_{es}\frac{dS}{dl} + D_{ep}\frac{dP}{dl} = 0 \tag{25}$$

Integrând ecuația (25) între limitele 1 = 1 și 1 = L și ținând seama de condițiile la limită (24), se ajunge la ecuația care descrie legătura dintre $S$ și $P$, în interiorul membranei:

$$P = \xi - \zeta S \;\Big|\; \begin{array}{l} \zeta = \dfrac{D_{es}}{D_{ep}} \\ \xi = P_s + \zeta S_s \end{array} \tag{26}$$

Dacă viteza de reacţie este descrisă de o cinetică de tip *Michaelis - Menten*, simplă sau care să ţină seama de tipurile principale de inhibiţie, ecuaţia (22) conduce, după prelucrări adecvate, detaliate în [7], la ecuaţia generală adimensională:

$$\frac{d^2y}{dz^2} = 2k^2 \frac{y}{\beta_1 + \beta_2 y + \beta_3 y^2} \tag{28}$$

având condiţiile la limită adimensionale:

$$\left.\begin{array}{ll} z = 1 \longrightarrow & y = 1 \\ z = 0 \longrightarrow & \dfrac{dy}{dz} = 0 \end{array}\right| \tag{29}$$

Ecuaţia (28) şi condiţiile la limită (29) se dovedesc a avea un grad de generalitate suficient pentru a putea fi utilizate pentru determinarea expresiei factorului de eficacitate şi a influenţei variabilelor de proces asupra valorii acestuia.

Integrând (28) din centrul membranei până la distanţa $z$, se ajunge la ecuaţia:

$$\frac{dy}{dz} = 2h[I_2(y, y_0)]^{1/2} \tag{30}$$

care, integrată a doua oară, dar de această dată între limitele $z = 0$ şi $z = 1$, permite obţinerea relaţiei:

$$h = \frac{1}{2} \int_{y_0}^{1} [I_2(y, y_0)]^{-1/2} dy \tag{31}$$

În ecuaţiile (30-31) s-a notat cu $I_2(y, y_o)$ integrala:

$$I_2(y, y_0) = \int_{y_0}^{y} \frac{y}{\beta_1 + \beta_2 y + \beta_3 y^2} dy \tag{32}$$

care, după efectuarea calculelor, duce la:

$$I_2(y, y_0) = \left| \begin{array}{ll} I_1(y, y_0) & \beta_3 = 0 \\ \dfrac{1}{2\beta_3}\left( \ln \dfrac{\beta_1 + \beta_2 y + \beta_3 y^2}{\beta_1 + \beta_2 y_0 + \beta_3 y_o^2} - \beta_2 I_3 \right); & \beta_3 \neq 0 \end{array} \right. \tag{33}$$

În ecuaţia (33), $I_1(y, y_o)$ este calculată cu formula:

$$I_1(y, y_o) = \int_{y_o}^{y} \frac{y dy}{\beta_1 + \beta_2 y} = \left| \begin{array}{ll} \dfrac{y^2 - y_o^2}{2\beta_1} & ; \quad \beta_2 = 0 \\ \dfrac{1}{\beta_2^2}\left[ \beta_2 (y - y_o) - \beta_1 \ln \dfrac{\beta_1 + \beta_2 y}{\beta_1 + \beta_2 y_o} \right] & ; \quad \beta_2 \neq 0 \end{array} \right. \tag{34}$$

De asemenea, tot în ecuația (33) se află și $I_3(y, y_o)$, calculabilă conform relației:

$$I_3(y, y_o) = \begin{cases} \dfrac{1}{D^{1/2}} \ln \dfrac{2\beta_3 y + \beta_2 - D^{1/2}}{2\beta_3 y + \beta_2 + D^{1/2}} \dfrac{2\beta_3 y_o + \beta_2 + D^{1/2}}{2\beta_3 y_o + \beta_2 - D^{1/2}} & ; \quad D > 0 \\ \dfrac{2}{[-D]^{1/2}} \left[ \tan^{-1} \left( \dfrac{2\beta_3 y + \beta_2}{[-D]^{1/2}} \right) - \tan^{-1} \left( \dfrac{2\beta_3 y_o + \beta_2}{[-D]^{1/2}} \right) \right] & ; \quad D < 0 \\ \dfrac{2}{2\beta_3 y_o + \beta_2} \dfrac{2}{2\beta_3 y + \beta_2} & ; \quad D = 0 \end{cases} \tag{35}$$

Detalii în legătură cu modul în care a fost integrată ecuația (31) în vecinătatea punctului $y_o$ sunt prezentate în lucrarea [7]. Utilizând relațiile de definiție pentru *factorul de eficacitate generalizat*, (10), și modulul *Thiele* generalizat, (19), se obțin, în conformitate cu ecuațiile (29-30), următoarele expresii:

$$\eta = \frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{h} [I_2(1, y_0)]^{1/2} \tag{36}$$

$$\phi = \frac{h}{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3} [I_2(1, 0)]^{-1/2} \tag{37}$$

Analizându-se ecuația (36), se observă că ea precizează dependența *factorului de eficacitate generalizat* de modulul *Thiele* generalizat, de concentrația adimensională de substrat de la suprafața particulei de suport, precum și de concentrația de substrat din centrul particulei. Aceasta din urmă se poate calcula rezolvând ecuația implicită (30), ca o funcție dependentă de variabilele măsurabile.

Variația *factorului de eficacitate generalizat*, funcție de *modulul Thiele generalizat*, este prezentată în figura 2, în cazul cineticii *Michaelis-Menten*, fără inhibiție. Când $\beta_1 = 0$, $\phi$ devine *modulul Thiele* standard ($\phi = h$), iar *factorul de eficacitate* poate fi evaluat utilizând următoarea ecuație:

$$\eta = \eta_0 = \begin{cases} 1 & \phi \in (0, 1) \\ \dfrac{1}{\phi} & \phi > 1 \end{cases} \tag{38}$$

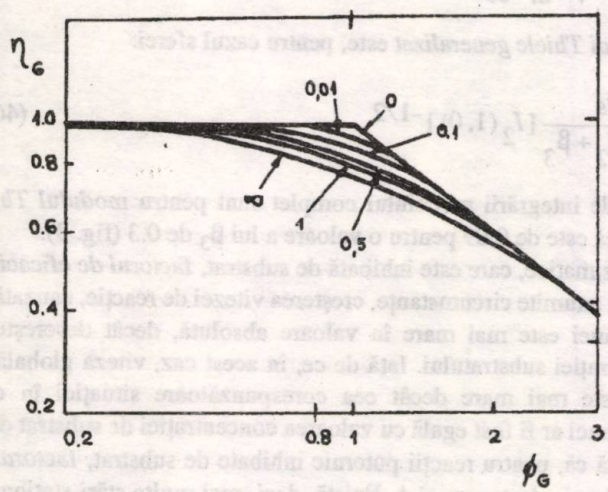



Fig. 2. Variația factorului de eficacitate generalizat, în funcție de modulul Thiele generalizat, cazul *a*

Când $\beta_1 \to \infty$, *factorul de eficacitate* este dat de relația:

$$\eta = \eta_1 = \frac{\tanh\phi}{\phi} \tag{39}$$

Când $\beta_1$ are valori cuprinse între cele două extreme, *factorul de eficacitate generalizat* se poate aproxima cu ajutorul relației:

$$\eta = \frac{\eta_0 + \beta_1 \eta_1}{1 + \beta_1} \tag{40}$$

Cea mai mare deviație pe care relația (40) o are față de valorile exacte corespunde unei valori a *modulului Thiele generalizat* egală cu unu. În acest punct, abaterea furnizată de ecuația (40) este de 0.089 când $\beta_1 \cong 0.2$, scăzând pe măsură ce $\beta_1$ ia valori mai mari sau mai mici decât aceasta. Aproximația (40) este, de asemenea, valabilă și pentru enzime imobilizate pe suport sub formă de granule sferice, insolubile în apă. În acest caz, factorii de eficacitate $\eta_o$ și $\eta_1$ se calculează conform relațiilor [7]:

$$\eta_o = \begin{cases} 1 & ; \quad h_s \in (0, \sqrt{3}) \\ 1 - \left(\frac{1}{2} + \cos\frac{\psi + 4\pi}{3}\right)^3 & ; \quad h_s > \sqrt{3} \end{cases} \tag{41}$$

$$\eta_1 = \frac{3}{\phi_s}\left(\frac{1}{\tanh\phi_s} - \frac{1}{\phi_s}\right) \tag{42}$$

În relațiile (41-42), au intervenit următoarele notații:

$$\psi = \cos^{-1}\left(\frac{6}{h_s^2} - 1\right) \tag{43}$$

$$h_s = \sqrt{\frac{V_m}{2D_{es}S_s}}R \tag{44}$$

$$\phi_s = \sqrt{\frac{V_m}{K_m D_{es}}}R \tag{45}$$

Ecuația care permite calculul *modulului Thiele generalizat* este, pentru cazul sferei:

$$\phi = \frac{h_s}{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}[I_2(1,0)]^{-1/2} \tag{46}$$

Cea mai mare abatere de la rezultatele integrării modelului complet sunt pentru *modulul Thiele generalizat* egal cu $\sqrt{3}$, când abaterea maximă este de 0.09 pentru o valoare a lui $\beta_3$ de 0.3 (fig. 3).

Se observă că, în cazul unei reacții enzimatice, care este inhibată de substrat, *factorul de eficacitate generalizat* poate depăși unitatea, deoarece, în anumite circumstanțe, creșterea vitezei de reacție, cauzată de inhibiția prin substrat către centrul membranei este mai mare în valoare absolută, decât descreșterea aceleiași viteze, cauzată de scăderea concentrației substratului. Iată de ce, în acest caz, viteza globală de reacție, raportată la întreaga membrană, este mai mare decât cea corespunzătoare situației în care concentrația de substrat din interiorul membranei ar fi fost egală cu valoarea concentrației de substrat de la suprafață. Formele curbelor din figura 3 arată că, pentru reacții puternic inhibate de substrat, *factorul de eficacitate generalizat*, nu este definit în mod unic de $\alpha_1$, $\alpha_2$ și $\phi$. Există, deci, mai multe stări staționare, dintre care unele nu pot fi atinse practic.

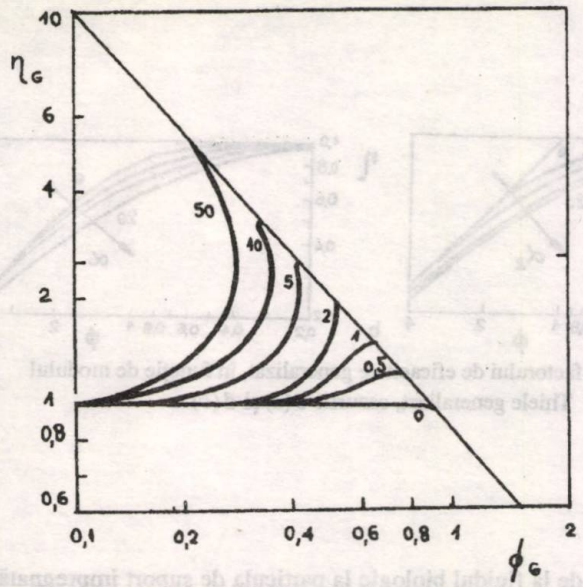



Fig. 3. Variația factorului de eficaciatate generalizat, în funcție de modulul Thiele generalizat, cazul *b*

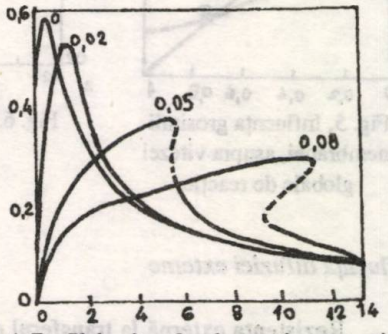



Fig. 4. Profilele vitezelor de reacție, respectiv, difuzie, în funcție de concentrația adimensională de substrat

Analizând figura 4, în care sunt prezentate profilele vitezei de reacție, respectiv, viteza de difuzie, funcție de concentrația adimensională de substrat, se remarcă prezența a trei puncte de intersecție, care reprezintă cele trei posibile stări staționare ale acestui sistem.

În figura 5 este demonstrată influența pe care grosimea membranei o are asupra vitezei globale de reacție, tot pentru cazul inhibiției prin substrat. Când membrana este subțire, nu apar probleme legate de multiplicitatea stărilor staționare. Pe măsură ce grosimea membranei crește, domeniul de multiplicitate crește și el.

În cazurile inhibiției competitive, respectiv, necompetitive, prin produs, nu se pun probleme de multiplicitate a stării staționare, trebuind, însă, remarcat că, întotdeauna, *factorul de eficacitate generalizat* este mai mic decât cel corespunzător aceloraşi condiții de operare din cazul cineticii fără inhibiție (fig. 6, a și b).

Când într-o membrană are loc o reacție biochimică, va exista, întotdeauna, un gradient de concentrație, deci *factorul de eficacitate generalizat* nu va fi niciodată egal cu unitatea. Un criteriu general pentru a putea neglija efectul difuziei interne poate fi considerat valoarea *modulului Thiele generalizat*, care ar face *factorul de eficacitate generalizat* să tindă asimptotic către unitate. Plecând de la ecuația (37) se ajunge la ecuația:

$$\frac{V_m L^2}{2D_{es}S_s(\beta_1+\beta_2+\beta_3)^2 I_2(1,0)} \leq 1 \tag{47}$$

Viteza de reacție calculată din datele experimentale măsurabile este:

$$V = \frac{V_m \eta}{\beta_1+\beta_2+\beta_3} \tag{48}$$

Combinând ecuațiile (47-48), se ajunge la criteriul aplicabil în cazurile cineticii simple sau cu inhibiție necompetitivă.

$$\frac{VL^2}{D_{es}S_s(\beta_1+\beta_2+\beta_3) I_2(1,0)} < 2 \quad \eta \simeq 1,5 \tag{49}$$

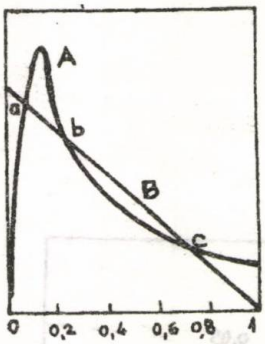



Fig. 5, Influența grosimii membranei, asupra vitezei globale de reacție

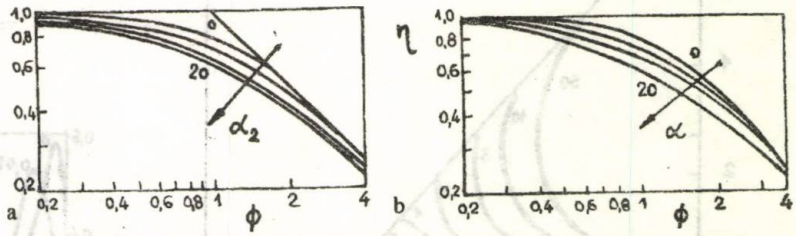



Fig. 6. Variația factorului de eficacitate generalizat, în funcție de modulul Thiele generalizat, cazurile *c* (*a*) și *d* (*b*)

*Influența difuziei externe*

Rezistența externă la transferul de masă de la fluidul biologic la particula de suport impregnată cu enzime este dată de stratul stagnant extern, creat de faza continuă în jurul particulelor (9). Rezistența la transferul de masă indusă de aceasta este legată de caracteristicile hidrodinamice ale fazei lichide. Efectuând un bilanț masic la interfața solid-lichid, se obține ecuația:

$$k_L(S_L - S_s) = \eta L V_m \frac{S_s}{K_m + S_s} \tag{50}$$

În relația (50), $L$ are semnificația unei lungimi caracteristice suportului, diferită ca volumul acestuia raportat la suprafața sa exterioară.

Explicând raportul $S_s/S_L$, se ajunge la:

$$\frac{S_s}{S_L} = \frac{1}{2}\left\{\left[1 - \frac{K_m}{S_s}(1+\eta\psi_s)\right] + \sqrt{1 - \frac{K_m}{S_s}(1+\eta\psi_s)^2 + 4\frac{K_m}{S_s}}\right\} \tag{51}$$

în care s-a utilizat notația:

$$\psi_s = \frac{LV_m}{k_m + K_m} \tag{52}$$

Ecuația (51) este implicită în $S_s$, deoarece $\eta$ depinde de concentrația de substrat la suprafața particulei; aceasta implică rezolvarea simultană a acestei ecuații cu cea a *modulului Thiele generalizat* [9]. Ecuația (51) arată interdependența dintre rezistențele induse de stratul stagnat, respectiv de porii suportului. Această comportare este specifică cineticilor neliniare. Un exemplu de soluționare simultană a *factorilor de eficacitate extern* și *intern* este prezentat în figura 7. Presupunând că viteza fazei fluide crește, aceasta implicând mărirea valorii $k_L$, factorul de eficacitate intern crește și el, ceea ce confirmă dificultățile legate de încercarea practică de separare a celor două influențe.

Prin rezolvarea ecuației (51) impunându-se condiția ca *factorul de eficacitate generalizat* să fie egal cu unitatea, ceea ce semnifică absența rezistenței la transferul de masă legală de difuzia internă, se obțin profilele prezentate în figura 8, pentru factorul de eficacitate extern.

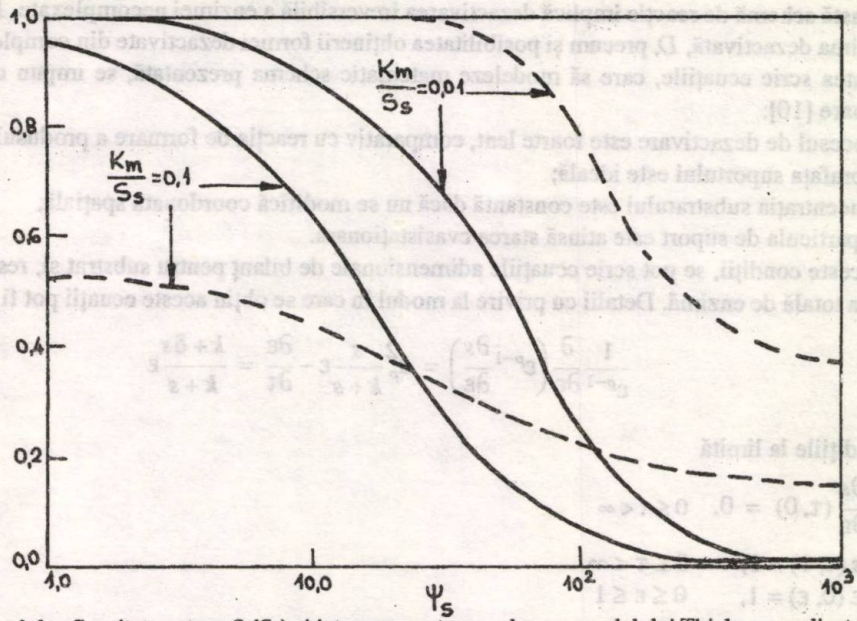



Fig. 7. Factorul de eficacitate extern $S_s/S_L$) şi intern $\eta$, pentru o valoare a modulului Thiele generalizat egală cu 20 [9]

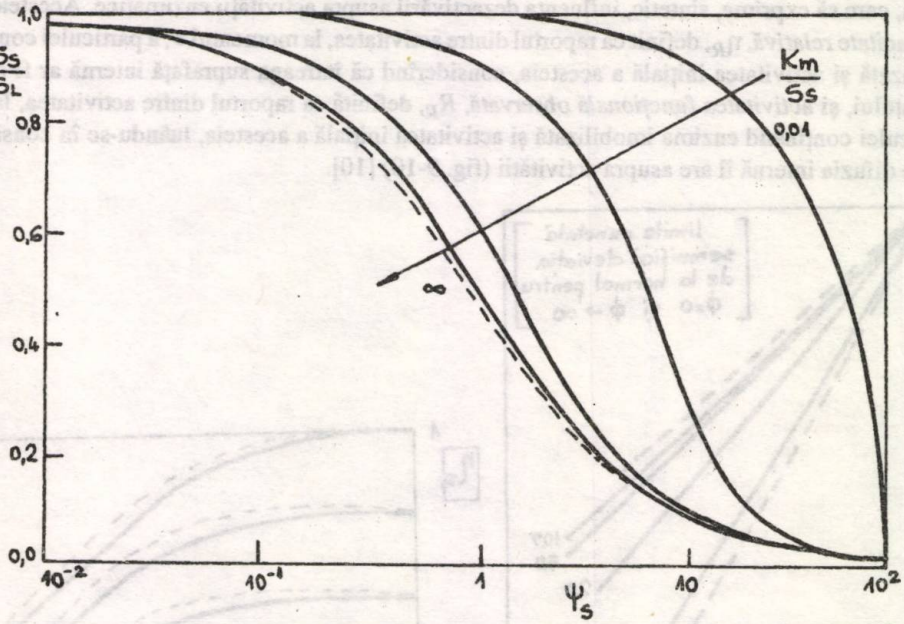



Fig. 8. Influenţa parametrilor hidrodinamici şi cinetici asupra factorului extern de eficacitate [9]

*Influenţa dezactivării izoterme asupra factorului de eficacitate*

Problemelor legate de dezactivarea capacităţii catalitice a enzimelor li s-a acordat o importanţă relativ redusă, datorită caracterului neliniar al cineticii, care face dificilă tratarea matematică a fenomenelor. Pentru a putea cuantifica efectul dezactivării asupra cineticii *Michaelis-Menten*, se presupune că dezactivarea este de ordinul unu în raport cu enzima [10]. Presupunând că substratul *S* se converteşte, sub acţiunea enzimei, în produsul *P*, un model care să ţină seama de cuplarea dintre activitatea enzimei şi dezactivarea acesteia este:

$$\begin{array}{ccccc} E+S & \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} & EA & \xrightarrow{k_2} & E+P \\ \downarrow k_d & & \downarrow \delta k_d & & \\ D & & D+A & & \end{array} \qquad (53)$$

Această schemă de reacție implică dezactivarea ireversibilă a enzimei necomplexate, $E$, având drept rezultat enzima dezactivată, $D$, precum și posibilitatea obținerii formei dezactivate din complexul activ $EA$. Pentru a putea scrie ecuațiile, care să modeleze matematic schema prezentată, se impun câteva ipoteze simplificatoare [10]:

- procesul de dezactivare este foarte lent, comparativ cu reacția de formare a produsului $P$,
- suprafața suportului este ideală;
- concentrația substratului este constantă dacă nu se modifică coordonata spațială;
- în particula de suport este atinsă starea cvasistaționară.

În aceste condiții, se pot scrie ecuațiile adimensionale de bilanț pentru substrat și, respectiv, pentru concentrația totală de enzimă. Detalii cu privire la modul în care se obțin aceste ecuații pot fi găsite în [10].

$$\frac{1}{\varepsilon^{p-1}}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(\varepsilon^{p-1}\frac{\partial s}{\partial\varepsilon}\right) = h_p^2\frac{s}{k+s}\varepsilon - \frac{\partial\varepsilon}{\partial\tau} = \frac{k+\delta s}{k+s}\varepsilon \qquad (54)$$

Condițiile la limită

$$\frac{\partial s}{\partial\varepsilon}(\tau,0) = 0, \quad 0\le\tau<\infty$$

$$s(\tau,1) = 1, \quad 0\le\tau<\infty$$

$$\varepsilon(0,\varepsilon) = 1, \quad 0\le\varepsilon\le 1$$

Asemănător modului în care s-a introdus *factorul de eficacitate generalizat* se pot defini alte două mărimi, care să exprime, sintetic, influența dezactivării asupra activității enzimatice. Acestea sunt: *factorul de eficacitate relativă*, $\eta_R$, definit ca raportul dintre activitatea, la momentul $\tau$, a particulei conținând enzima imobilizată și activitatea inițială a acesteia, considerînd că întreaga suprafață internă ar fi egal accesibilă reactantului, și *activitatea funcțională observată*, $R_R$, definită ca raportul dintre activitatea, la momentul $\tau$, a particulei conținând enzima imobilizată și activitatea inițială a acesteia, luându-se în considerare efectul pe care difuzia internă îl are asupra activității (fig. 9-10) [10].

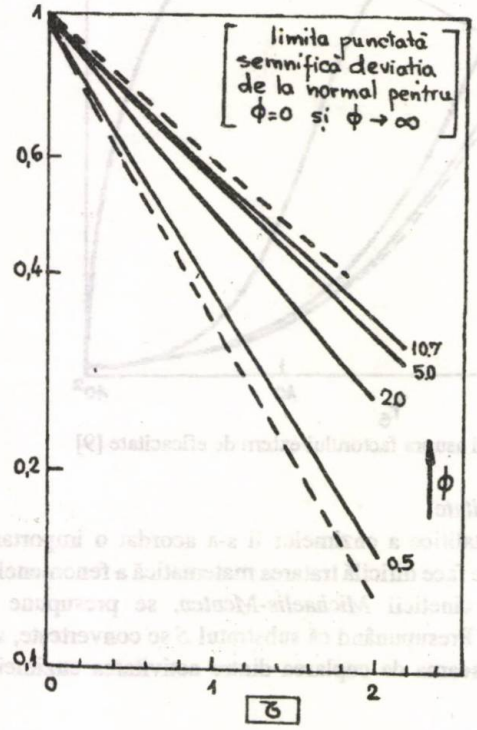



Fig. 9. Efectul controlului difuzional asupra activității funcționale observate, pentru concentrații intermediare ale substratului în faza lichidă, în funcție de modulul Thiele generalizat [9]

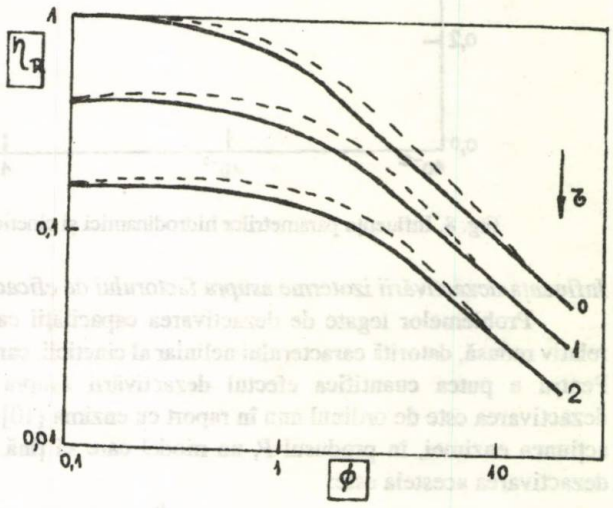



Fig. 10. Efectul controlului difuzional asupra factorului reactiv de eficacitate, pentru două concentrații ale substratului în faza lichidă, (- - -, $k = 0.1$, ——, $k = 10$)

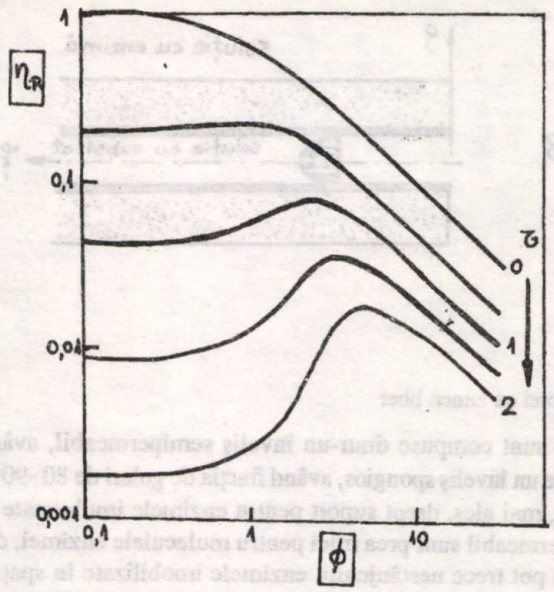



Fig. 11. Efectul controlului difuzional asupra factorului relativ de eficacitate, pentru concentrații scăzute ale substratului în faza lichidă

Cele mai interesante rezultate sunt, însă, obținute în cazul în care substratul favorizează dezactivarea enzimei, ceea ce duce la obținerea unei multiplicități a stărilor staționare (fig. 11).

Analizându-se figura 11, se constată că, pentru timpi de expunere mici, activitatea maximă se obține pentru valori mici ale *modulului Thiele generalizat*, în timp ce, pentru expuneri prelungite, cu cât efectul difuziei este mai puternic, cu atât activitatea ei poate fi mai mare. Pentru valori mici ale *modulului Thiele generalizat*, dezactivarea are loc uniform în întreaga particulă. Pentru alte valori, dezactivarea este mai rapidă lângă suprafață, acolo unde concentrația de substrat este mai mare. Pe măsură ce trece timpul, gradientul intern al substratului se micșorează, astfel încât enzimele mai puțin dezactivate din interiorul particulei devin accesibile, compensând, astfel, pierderea de activitate lângă suprafață.

Un alt tip de dezactivare, importantă, în anumite circumstanțe, este datorat colmatării porilor suportului [11].

Colmatarea se poate produce fie în urma blocării intrării în pori datorită unor particule din faza lichidă, fie prin depunerea unui strat geliform peste suprafața suportului, format din enzime dezactivate. Se poate evidenția, și în acest caz, existența unui domeniu de multiplicitate a stărilor staționare, și anume la tranzitarea din zona corespunzătoare stării staționare la conversii joase către zona corespunzătoare stării staționare la conversii înalte [11].

**Modelarea matematică a reactoarelor cu enzime imobilizate**

În ultimii ani, reactoarele biochimice cu enzime imobilizate au cunoscut o răspândire din ce în ce mai mare, existând un număr considerabil de procedee industriale, care au la bază această metodă. Câteva din cele mai relevante exemple sunt: conversia glucozei la fructoză, cu ajutorul izomerazei glucozei și hidroliza benzil-penicilinei de către penicilin-acilază [12]. Problema importantă, în cazul proceselor industriale sau care se doresc a fi transpuse la scară industrială, este optimizarea bioreactoarelor, prin cunoașterea factorilor de eficacitate, a stabilității operaționale sau a unor succesiuni de reacții enzimatice, care să permită un mai mare randament în produsul util. Printre cei mai importanți parametri, care concură la o corectă și eficientă proiectare și exploatare a reactoarelor biochimice, sunt:

- proprietățile mecanice și fizice ale suportului enzimei (diametrul particulei, stabilitatea chimică, căderea de presiune, compresibilitatea, abraziunea etc.);
- cinetica și factorii de eficacitate ai enzimei (dependența de temperatură, de *pH*, difuzia externă, difuzia internă etc.);
- stabilitatea operațională (domeniile de multiplicitate, dinamica bioreactorului etc.);
- optimizarea distribuției enzimelor în particula de purtător.

Conform cerințelor enumerate, au fost concepute câteva tipuri de reactoare biochimice [13], în toate cazurile problema esențială fiind intercondiționarea dintre transferul de masă și cinetica enzimatică. De cele mai multe ori, așa cum s-a arătat în secțiunea precedentă, această problemă este rezolvată cu ajutorul *factorului de eficacitate generalizat*, fiind, însă, și situații în care modelul cinetic este prea complicat, astfel încât nu poate fi dezvoltată o expresie analitică pentru aceasta [14 - 19].

Interesant din punctul de vedere al modelării matematice, precum și din cel al facilităților de exploatare pe care le oferă, reactorul cu fascicul de fibre cu lumen liber a cunoscut o atenție constantă în timp [13, 14, 15].

Cu ajutorul acestui reactor cu parametri distribuiți vor fi ilustrate problemele importante, care trebuie rezolvate pentru modelarea matematică a unui reactor biochimic, în care transferul de masă și reacția enzimatică se intercondiționează reciproc. Pentru a limita deficiențele observate în cazul configurațiilor vechi, în care enzima era imobilizată în lumen, s-a produs ca soluția cu substrat să circule prin interiorul fibrei, enzima fiind imobilizată în exteriorul lumenului [14].

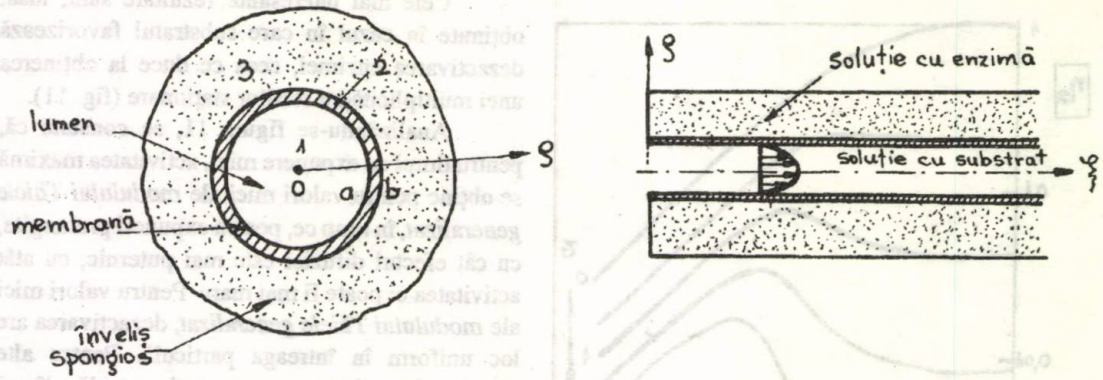



Fig. 12. Schița fibrei cu lumen liber

După cum se observă din figura 12, fibrele sunt compuse dintr-un înveliș semipermeabil, având grosimea de aproximativ 0.5μm, care este inconjurat de un înveliș spongios, având fracția de goluri de 80 -90%, care are o foarte mică rezistență hidraulică, servind, mai ales, drept suport pentru enzimele imobilizate în spațiul inelar. Atâta timp cât porii învelișului semipermeabil sunt prea mici pentru moleculele enzimei, dar suficient de mari, astfel încât substratul și produsul pot trece nestânjeniți, enzimele imobilizate în spațiul inelar exterior pot transforma substratul, care intră prin difuzie din soluția care curge prin lumen, fără a se înregistra pierderi de enzime. Se presupune că lichidul curge laminar prin lumen, difuzând în celelalte regiuni. Reacția enzimatică nu poate avea loc decât în regiunea materialului spongios, considerându-se, pentru întregul sistem, starea staționară. Utilizând modelul fizic prezentat, precum și ipotezele simplificatoare deduse pe baza acestuia, se obține modelul matematic al reactorului cu fascicul de fibre cu lumen liber, format din ecuațiile de bilanț masic și de moment, pentru fiecare din cele trei regiuni:

$$D_3 \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial S_3^0}{\partial \rho}\right) = V \tag{55}$$

$$D_2 \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial S_2^0}{\partial \rho}\right) = 0 \tag{56}$$

$$D_1 \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial S_1^0}{\partial \rho}\right) = V_z \frac{\partial S_1^0}{\partial \zeta} \tag{57}$$

În ecuația (57), s-a notat cu $v_z(p)$ profilul de viteză din regiunea 1, care, pentru curgerea laminară, are expresia:

$$V_z = V_0\left(1 - \frac{\rho^2}{a^2}\right) \tag{58}$$

De obicei, se consideră că o expresie de tipul *Michaelis-Menten* descrie suficient de corect reacția enzimatică din regiunea 3.

$$V = \frac{V_m S_3^0}{K_m + S_m^0} \tag{59}$$

Cu toate că expresia *Michaelis-Menten* este simplă, datorită caracterului ei nelinear, nu poate fi găsită o soluție simplă analitică modelului matematic format din ecuațiile (55-59). Există, totuși două cazuri limită ale cineticii *Michaelis-Menten*, care oferă simplificări semnificative: reacția de ordinul zero, pentru $S_3^0 \gg K_m$ și de ordinul unu, pentru $S_3^0 \ll K_m$.

*Cinetica de ordinul unu*

Pentru o cinetică de ordinul unu, ecuaţia (55) devine:

$$D_3 \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial S_3^0}{\partial \rho} \right) = \frac{V_m}{K_m} S_3^0 \tag{60}$$

Condiţiile la limită corespunzătoare ecuaţiilor (56, 57 şi 60) sunt următoarele:

$$\left. \frac{\partial S_3^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = d} = 0 \tag{61}$$

$$\gamma S_3^0 (b, \zeta) = S_2^0 (b, \zeta) \tag{62}$$

$$D_3 \left. \frac{\partial S_3^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = b} = D_2 \left. \frac{\partial S_2^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = b} \tag{63}$$

$$S_2^0 (a, \zeta) = \gamma S_w^0 (\zeta) \tag{64}$$

$$D_2 \left. \frac{\partial S_2^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = a} = D_1 \left. \frac{\partial S_1^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = a} \tag{65}$$

$$S_1^0 (a, \zeta) = S_w^0 (\zeta) \quad , \quad \zeta > 0 \tag{66}$$

$$S_1^0 (\rho, \zeta) = S_0 \quad , \quad \zeta < 0 \tag{67}$$

$$\left. \frac{\partial S_1^0}{\partial \rho} \right|_{\rho = 0} = 0 \tag{68}$$

Ecuaţia (61) ţine seama de imposibilitatea trecerii substratului de stratul exterior, care înconjoară zona spongioasă. Această presupunere este adevărată în cazul unei fibre singure, izolate, având enzima localizată în zona spongioasă. Ea se poate aplica şi unui fascicol de fibre, considerând că acestea sunt împachetate într-o regiune cilindrică şi închisă. Ecuaţiile (62, 64, şi 66) derivă din presupunerea că substratul este repartizat de o parte şi de alta a membranelor despărţitoare, conform unui coeficient de repartiţie $\gamma$. Concentraţia substratului la perete, $S_w^0(\zeta)$, se presupune a fi o funcţie arbitrară, dar cunoscută, fără iregularităţi, scopul introducerii sale fiind simplificarea rezolvării ecuaţiei (57). Ea poate fi determinată ca parte a soluţiei globale a sistemului. Ecuaţiile (63 şi 65) provin din bilanţul fluxurilor de masă prin regiunile de frontieră, (67) este o condiţie iniţială la intrarea în reactor, iar ecuaţia (68) ţine seama de simetria axială. Utilizând următoarele mărimi adimensionale, definite conform relaţiilor:

$$r = \frac{\rho}{a} \quad , \quad z = \frac{\zeta}{aPe} \quad , \quad Pe = \frac{V_0 a}{D_1} \quad , \quad S_i = \frac{S_i^0}{S_o}$$

$$f = \frac{S_w^0}{S_o} \quad , \quad \phi = a \left( \frac{V_m}{K_m D_3} \right)^{1/2} \tag{69}$$

se pot rezolva ecuațiile (61 și 60), împreună cu condițiile la limită (61 - 64), obținându-se:

$$S_3(r,z) = \frac{\gamma D_2 a}{\gamma D_2 a\Omega + D_3 b\phi \ln\left(\frac{b}{a}\right)\Xi} f(z) \tag{70}$$

$$\Omega = \left[K_0\left(\frac{\phi b}{a}\right)I_1\left(\frac{\phi d}{a}\right) + K_1\left(\frac{\phi d}{a}\right)I_0\left(\frac{\phi b}{a}\right)\right]$$

$$\Xi = \left[K_1\left(\frac{\phi b}{a}\right)I_1\left(\frac{\phi d}{a}\right) - K_1\left(\frac{\phi d}{a}\right)I_0\left(\frac{\phi b}{a}\right)\right]$$

$$= \left[I_1\left(\frac{\phi d}{a}\right)K_0(\phi r) - K_1\left(\frac{\phi d}{a}\right)I_0(\phi r)\right]$$

$$S_2(r,z) = \left\{1 - \frac{D_3\phi b\Xi \ln(r)}{\gamma D_2 a\Omega + D_3 b\phi \ln\left(\frac{b}{a}\right)\Xi}\right\}\gamma f(z) \tag{71}$$

În formă adimensională, ecuația (60) și condițiile la limită (66-68) se pot scrie:

$$\frac{\partial^2 S_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial S_1}{\partial r} - (1-r^2)\frac{\partial S_1}{\partial z} = 0 \tag{72}$$

$$S_1(1,z) = f(z) \quad , \quad z>0 \tag{a}$$

$$S_1(r,z) = 1 \quad , \quad z<0 \tag{b}$$

$$\left.\frac{\partial S_1}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \tag{c}$$

Ecuația (72), împreună cu condițiile la limită (*a* - *c*), poate fi soluționată analitic utilizînd câteva etape intermediare. Prin înlocuirea condiției la limită (*a*) cu ecuația:

$$S_1(1,z) = 0 \quad , \quad z>0 \tag{a'}$$

Ecuația (72), împreună cu (*a'* - *c*), formează o problemă de tip Graetz. Cum forma ecuației este Sturm-Liouville, soluția $S_h(r,z)$ va fi denumită soluția omogenă:

$$S_h(r,z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n R_n(r)\, e^{-\beta_n^2 z} \tag{73}$$

în care $\beta_n$ și $R_n$ sunt valorile și funcțiile proprii ale ecuației:

$$r\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{dR}{dr} + \beta^2 r(1-r^2)R = 0 \tag{74}$$

$R(1) = 0$

$R'(0) = 0$

iar coeficienţii sunt daţi de relaţia:

$$A_n = \frac{\int_0^1 r(1-r^2) R_n(r)\,dr}{\int_0^1 r(1-r^2) R_n^2(r)\,dr} \tag{75}$$

Ţinându-se seama că există în literatură evaluări suficient de precise pentru funcţiile proprii, precum şi pentru valorile proprii [14], soluţia generală poate fi obţinută aplicând principiului superpoziţiei soluţiilor Graetz, rezultând o integrală Stieltjes:

$$S_1(r, z) = 1 + \int_0^z \frac{df(\xi)}{d\xi} \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} A_n R_n(r)\, e^{-\beta_n^2 (z-\xi)} \right\} d\xi \tag{76}$$

Concentraţia de substrat, la perete, este dată de relaţia:

$$f(z) = \sigma \int_0^z \frac{df(\xi)}{d\xi} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} A_n R_n(r) \Big|_{r=1} e^{-\beta_n^2 (z-\xi)} \right\} d\xi \tag{77}$$

pentru $z > 0$, cu $f(0) = 1$. În ecuaţia (77), $\sigma$ este dat de relaţia

$$\sigma = \frac{\gamma D_2 D_1 a\Omega + D_3 D_1 d\phi \ln(b/a)\,\Xi}{\gamma D_3 D_2 b\phi\Xi} \tag{78}$$

Ţinând seama că $f(z)$ nu poate fi explicitat în ecuaţia (77), trebuie utilizată o metodă numerică potrivită de integrare.

*Cinetica Michaelis-Menten*

Prin substituirea expresiei cinetice de tip *Michaelis-Menten* în ecuaţia (55) şi definind noile variabile:

$$\theta = \frac{K_m}{S_0}$$

$$\varphi = \phi^2 \theta$$

ecuaţia care descrie procesul difuzional, însoţit de reacţia enzimatică, în regiune 3 devine:

$$\frac{\partial^2 S_3}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial S_3}{\partial r} = \frac{\varphi S_3}{\theta + S_3} \tag{79}$$

Restul ecuaţiilor, împreună cu toate condiţiile la limită şi iniţiale, rămân nemodificate. Cum sistemul de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale care formează modelul matematic al *reactorului cu fascicol de fibre cu lumen liber*, nu poate fi rezolvat analitic, în lucrarea [14], se propune un algoritm interactiv de calcul al soluţiei. Menţinând drept parametrii *modulul Thiele generalizat* şi *numărul Peclet*, este convenabilă prezentarea rezultatelor sub forma dependenţei concentraţiei de substrat din faza lichidă de valorile celor doi parametri, pentru diferite lungimi ale bioreactorului. Concentraţia de substanţă din faza lichidă, $S_L$, se calculează conform relaţiei:

$$S_L(z) = 4 \int_0^1 r(1-r^2)\, S_1(r, z)\,dr \tag{80}$$

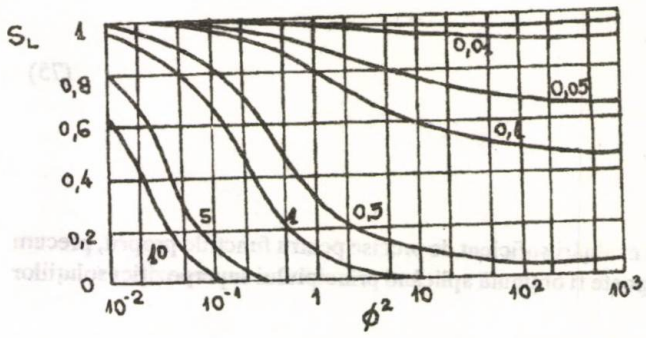



Fig. 13. Dependența concentrației de substrat din faza lichidă de modulul Thiele generalizat, pentru diferite lungimi ale bioreactorului (cinetică enzimatică de ordinul unu)

În figura 13 sunt prezentate profilele de concentrație de substrat în faza lichidă, în cazul unei cinetici de ordinul unu (concentrație mică de substrat). Un interes particular trebuie arătat celor două cazuri limită, care se întâlnesc în operarea industrială: 1) controlul difuzional; 2) controlul cinetic.

Se observă că, pe măsură ce *modulul Thiele generalizat*, crește, este atins regimul de control difuzional, pentru diferite valori ale concentrației de substrat, corespunzătoare diferitelor lungimi ale bioreactorului. Procesul este controlat cinetic, indiferent de lungimea bioreactorului, pentru *modulul Thiele generalizat* tinzând către zero, când concentrația de substrat în faza lichidă este 1. Când a fost atins domeniul controlului difuzional, lungimea bioreactorului devine independentă de *modulul Thiele generalizat*, ceea ce înseamnă că, în aceste condiții, creșterea activității enzimei nu are efect asupra performanței reactorului.

Astfel, dacă activitatea enzimei scade, datorită dezactivării, până la 10% sau 1% din activitatea inițială, și bioreactorul se află în domeniul controlului difuzional, efectul va fi neglijabil asupra performanței acestuia. De asemenea, este interesant de analizat profilele radiale de concentrație pentru fiecare din cazurile limită.

După cum se observă din figura 14 a, în regimul de control difuzional concentrația de substrat descrește accentuat cu raza, apropiindu-se de zero la perete tubului. În cazul controlului cinetic, profilul radial de concentrație a substratului este aproape plat (fig. 14 b).

În cazul cineticii *Michaelis-Menten*, un parametru important, care condiționează comportarea bioreactorului, este θ. Pe măsură ce θ descrește, regiunea de tranziție dintre controlul difuzional și cel cinetic se îngustează (domeniu mai mic pentru *modulul Thiele generalizat*), regimul de control cinetic se extinde către valori mai mari ale *modulului Thiele generalizat*, iar limita tangentei curbelor $\ln(z) / \ln(\phi^2)$, corespunzătoare controlului cinetic, crește (fig. 15 *a-b-c*). Ultimele două observații conduc la concluzia că o creștere a concentrației de substrat, la alimentare, poate schimba regimul de funcționare a bioreactorului, din controlul difuzional în controlul cinetic, cu o scădere pronunțată a conversiei. Aceasta înseamnă că, pentru a obține aceeași conversie, în cazul unei creșteri de concentrație a substratului la alimentare, trebuie mărită foarte mult lungimea reactorului.

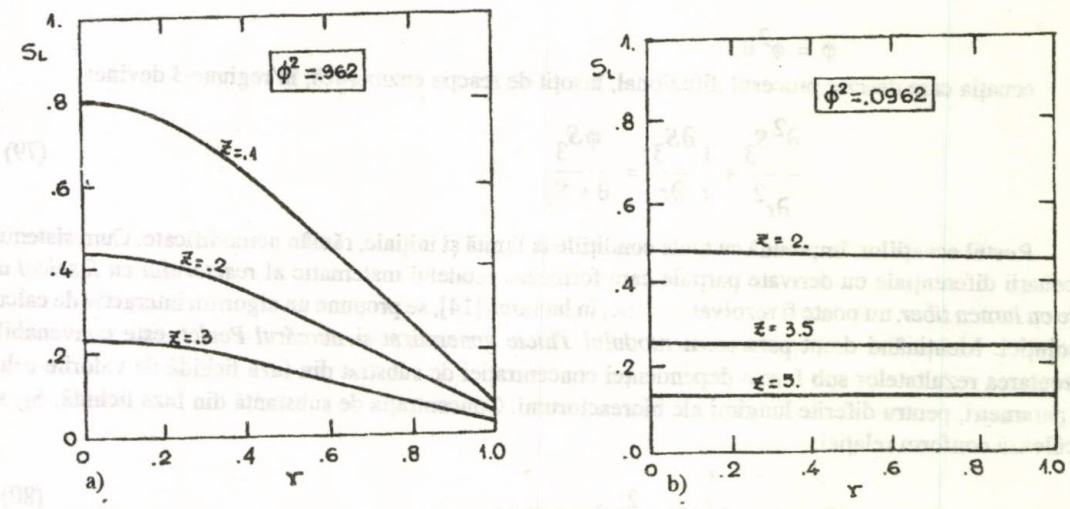



Fig. 14. Profilele radiale de concentrație ale substratului, pentru cele două cazuri limită: control difuzional (*a*) și cinetic (*b*)

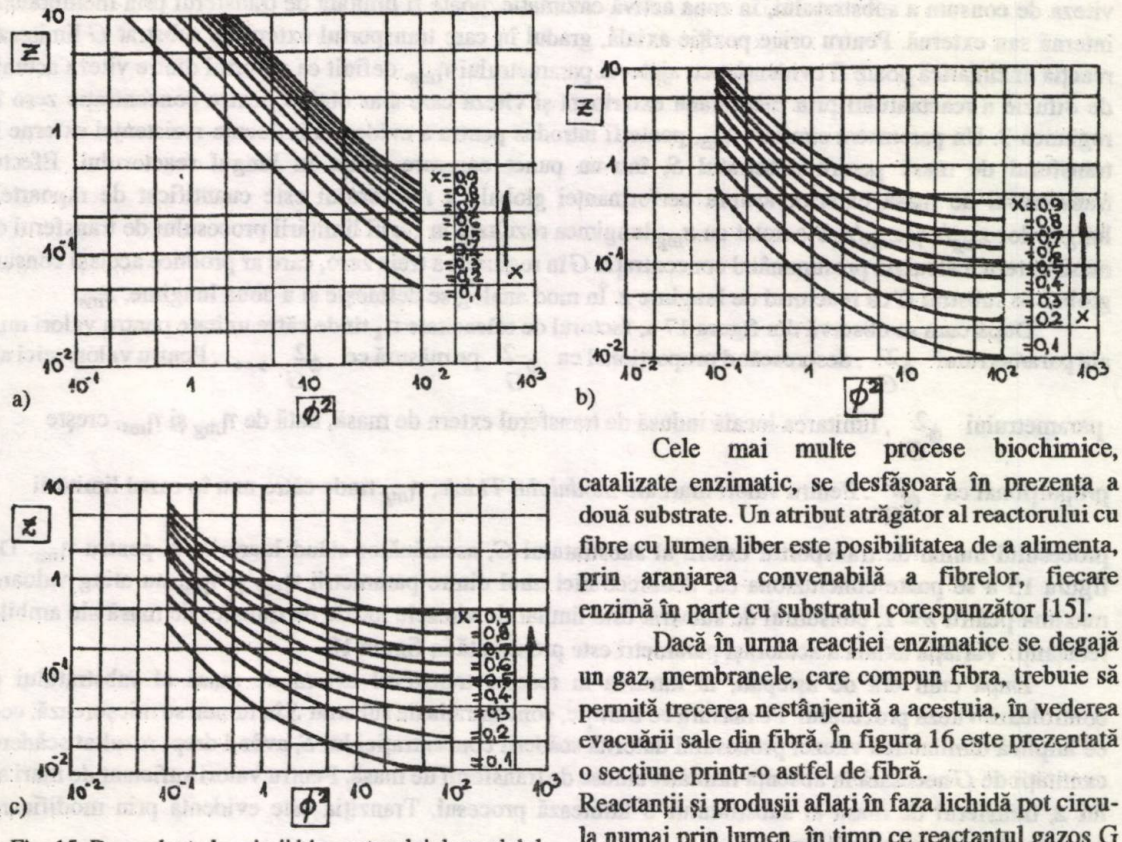



Fig. 15. Dependența lungimii bioreactorului de modulul Thiele generalizat, parametru fiind conversia, pentru cinetica Michaelis-Menten
(a -$\theta = 10^{-2}$, b -$\theta = 1.0$, c -$\theta = 100$)

Cele mai multe procese biochimice, catalizate enzimatic, se desfășoară în prezența a două substrate. Un atribut atrăgător al reactorului cu fibre cu lumen liber este posibilitatea de a alimenta, prin aranjarea convenabilă a fibrelor, fiecare enzimă în parte cu substratul corespunzător [15].

Dacă în urma reacției enzimatice se degajă un gaz, membranele, care compun fibra, trebuie să permită trecerea nestânjenită a acestuia, în vederea evacuării sale din fibră. În figura 16 este prezentată o secțiune printr-o astfel de fibră.

Reactanții și produșii aflați în faza lichidă pot circula numai prin lumen, în timp ce reactantul gazos G poate difuza prin toate regiunile. Reactantul S, solubilizat în apă, poate difuza numai prin regiunile 1, 2 și 3. Modelul matematic al reactorului nu diferă de cel prezentat anterior (61-79), decât în măsura în care trebuie scrise ecuațiile de bilanț pentru ambele substraturi care reacționează.

Pentru a putea cuantifica interdependențele dintre transferul de masă și reacția enzimatică, se definește *factorul de eficacitate local*:

$$\eta_k(z) = \frac{2\pi \int_{r_2}^{r_3} V(G_3, S_3)\, r \, dr}{\pi (r_3^2 - r_2^2)\, V(G_0, \bar{S})} \tag{81}$$

Una din modalitățile clasice de a cuantifica efectul transferului de masă asupra performanței reactorului este definirea unui *factor de eficacitate generalizat*. Slăbiciunea unei astfel de definiții constă în aceea că, pentru un reactor suficient de lung, tot substratul care intră în lumen va fi consumat, și *factorul de eficacitate generalizat* se va apropia de unitate, chiar dacă valoarea de ieșire a concentrației a fost determinată de viteza transferului de masă și nu de viteza procesului enzimatic. Se preferă, din acest motiv, evaluarea transferului de masă prin calculul raportului $z_k/z$, unde $z_k$ este lungimea adimensională a reactorului operat în regim cinetic calculat, presupunându-se că transferul de masă nu introduce nici o rezistență în viteza globală a procesului, care produce aceeași conversie ca reactorul de lungime $z$. Se poate demonstra [15], că acest raport este identic cu media axială a *factorului de eficacitate local*. Valori mici ale *factorului de eficacitate local* și ale raportului lungimilor sunt un indiciu că transferul de masă limitează semnificativ consumul de substrat, dar nu permite precizarea substratului, care are o viteză de transfer de masă mai mică. Pentru valori mari ale *modulului Thiele generalizat*, scris pentru fiecare fază ($\phi_G$, respectiv, $\phi_L$),

viteza de consum a substratului, în zona activă enzimatic, poate fi limitată de transferul prin membranele internă sau externă. Pentru orice poziție axială, gradul în care transportul extern de substrat $G$ limitează reacția enzimatică poate fi evidențiat cu ajutorul parametrului $\eta_{mg}$, definit ca raportul dintre viteza actuală de difuzie a reactantului prin membrana exterioară și viteza care s-ar obține pentru concentrație zero în regiunea 3. Un parametru similar, $\eta_{ms}$, poate fi introdus pentru a evidenția influența rezistenței externe la transferul de masă pentru substratul $S$, într-un punct oarecare situat în lungul reactorului. Efectul transferului de masă exterior asupra performanței globale a reactorului este cuantificat de rapoartele lungimilor $z_{mg}/z$ și $z_{ms}/z$. S-a notat cu $z_{mg}$ lungimea rezultată în cazul limitării procesului de transferul de masă extern, calculată presupunând concentrația $G$ în regiunea a treia zero, care ar produce același consum global de substrat $G$ ca reactorul de lungime $z$. În mod analog se definește și a doua lungime, $z_{ms}$.

După cum se observă din figura 17 a, factorul de eficacitate $\eta_k$ tinde către unitate pentru valori mici ale parametrului $\phi_G^2$, descrescând proporțional cu $\phi_G^{-2}$ pe măsură ce $\phi_G^2 \to \infty$. Pentru valori mici ale parametrului $\phi_G^2$, limitarea locală indusă de transferul extern de masă, dată de $\eta_{mg}$ și $\eta_{ms}$, crește proporțional cu $\phi_G^2$. Pentru valori mari ale *modulului Thiele*, $\eta_{mg}$ tinde către unu în cazul limitării procesului numai de transportul extern al substratului $G$, asemănător stând lucrurile și pentru $\eta_{ms}$. Din figura 15 a se poate concluziona că, deoarece nici unul dintre parametrii $\eta_{mg}$ și $\eta_{ms}$ nu ating valoarea maximă pentru $z = 1$, consumul de substrat este limitat de vitezele locale de transfer de masă ale ambilor reactanți. Variația axială a acelorași parametri este prezentată în figura 18.

După cum era de așteptat, la intrarea în reactor transferul extern de masă al substratului $G$, controlează viteza procesului. Pe măsură ce $z$ crește, concentrația de substrat $S$ în lumen se micșorează, ceea ce implică diminuarea vitezei procesului datorită scăderii concentrației lui $S$, având drept rezultat scăderea cantității de $G$ necesară în absența limitării induse de transferul de masă. Pentru valori suficient de mari ale lui $z$, transferul de masă al substratului $S$ limitează procesul. Tranziția este evidentă prin modificarea accentuată a pantelor curbelor.

Trebuie menționate, fără a intra în detalii, cercetările efectuate pentru modelarea matematică a unor echipamente în care separarea să se facă simultan cu procesul enzimatic [16], tot în reactoare cu fascicol de fibre cu lumen, liber, precum și cuantificarea efectului distribuției neuniforme a enzimei imobilizate în interiorul suportului poros asupra performanței reactorului continuu [17].

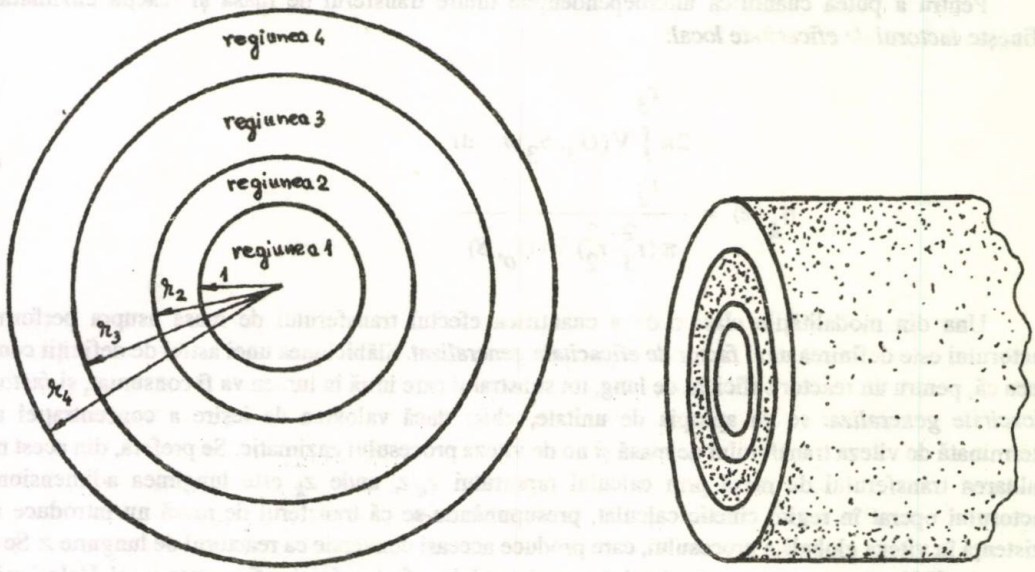



Fig. 16, Secțiune transversală prin fibra cu lumen liber

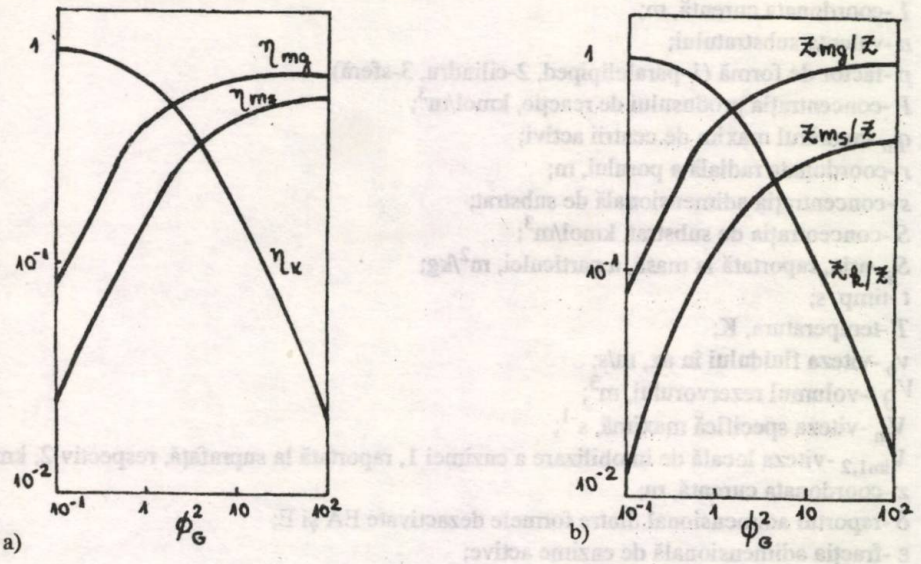



Fig. 17. Variația cu $\phi_G^2$ a parametrilor descriind limitarea prin transferul de masă: a) parametrii locali $\eta_k$, $\eta_{mg}$ și $\eta_{ms}$; b) parametrii globali $z_k/z$, $z_{mg}/z$ și $z_{ms}$ (poziția axială, $z = 1$)

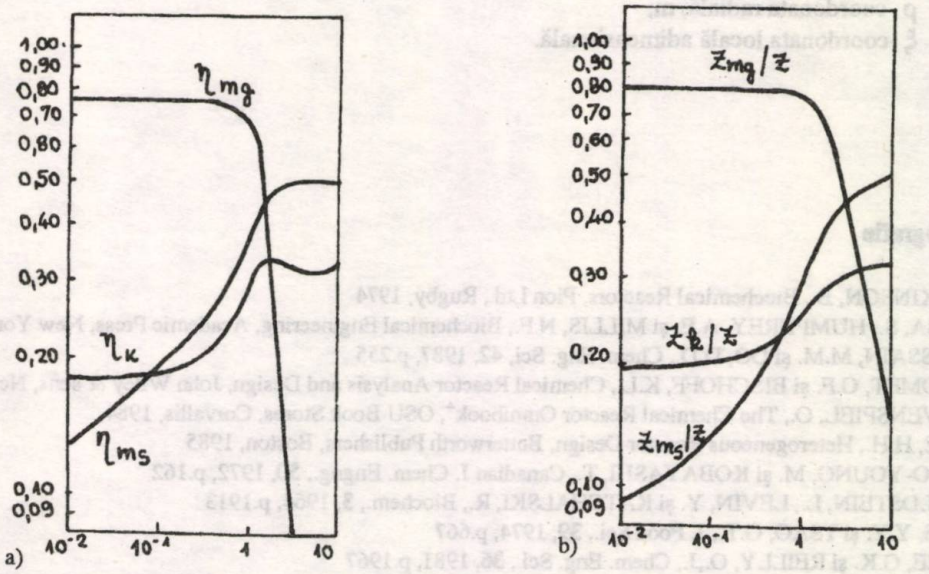



Fig. 18. Variația axială a parametrilor descriind limitarea prin transferul de masă: a) parametrii locali $\eta_k$, $\eta_{mg}$ și $\eta_{ms}$ ; b) parametrii globali $z_k/z$, $z_{mg}/z$ și $z_{ms}$ (modulul Thiele $\phi_G^2 = 5$)

**Lista de notații**

$a$ -raza interioară a fibrei, m;
$a_{1,2}$ -numărul centrilor activi ocupați de enzima 1, respectiv 2;
$D_{e1,2}$ -coeficientul de difuzie efectivă al enzimei 1, respectiv 2, $m^2/s$;
$e_{1,2}$ -concentrația locală a enzimei 1, respectiv 2, $kmol/m^3$;
$e_{b1,2}$ -concentrația enzimei 1 din rezervor (respectiv 2), $kmol/m^3$;
$e_{s1,2}$ -concentrația enzimei 1 imobilizată (respectiv 2), $kmol/m^3$;
$h_F$ -modulul Thiele, adimensional;
$k$ -constanta adimensională Michaelis-Menten, constanta Boltzmann;
$k_{d1,2}$ -constanta vitezei de desorbție a enzimei 1, respectiv 2;
$k_{im1,2}$ -constanta de viteză pentru imobilizarea enzimei 1, respectiv 2;
$K$ -constanta Michaelis-Menten;

$l$ -coordonata curentă, m;
$n$ -valența substratului;
$p$ -factor de formă (1-paralelipiped, 2-cilindru, 3-sferă);
$P$ -concentrația produsului de reacție, kmol/m$^3$;
$q_m$ -numărul maxim de centrii activi;
$r$ -coordonata radială a porului, m;
$s$ -concentrația adimensională de substrat;
$S$ -concentrația de substrat, kmol/m$^3$;
$S_g$ -aria, raportată la masă, a particulei, m$^2$/kg;
$t$ -timp, s;
$T$ -temperatura, K;
$v_o$ -viteza fluidului în ax, m/s;
$V_\partial$ -volumul rezervorului, m$^3$;
$V_m$ -viteza specifică maximă, s$^{-1}$;
$V_{im1,2}$ -viteza locală de imobilizare a enzimei 1, raportată la suprafață, respectiv 2, kmol/m$^2$s;
$z$ -coordonata curentă, m;
$\delta$ -raportul adimensional dintre formele dezactivate EA și E;
$\varepsilon$ -fracția adimensională de enzime active;
$\Sigma$ -sarcina electrică;
$\mu$ -viteza specifică de reacție, s$^{-1}$;
$\mu_s$ -viteza specifică de reacție, pentru concentrațiile de la suprafață, s$^{-1}$;
$\Omega$ -potențialul electrostatic;
$\rho$ -coordonata radială, m;
$\xi$ -coordonata locală adimensională.

**Bibliografie**


1. ATKINSON, B., Biochemical Reactors, Pion Ltd., Rugby, 1974
2. AIBA, S., HUMPHREY, A.E. și MILLIS, N.F., Biochemical Engineering, Academic Press, New York, 1973
3. HOSSAIN, M.M. și DO, D.D., Chem. Eng. Sci, **42**, 1987, p.255
4. FROMET, G.F. și BISCHOFF, K.L., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & sons, New York, 1979
5. LEVENSPIEL, O., The Chemical Reactor Omnibook$^+$, OSU Book Stores, Corvallis, 1984
6. LEE, H.H., Heterogeneous Reactor Design, Butterworth Publishers, Boston, 1985
7. MOO-YOUNG, M. și KOBAYASHI, T., Canadian J. Chem. Engng., **50**, 1972, p.162
8. GOLDSTEIN, L., LEVIN, Y. și KATCHALSKI, R., Biochem., **3**, 1964, p.1913
9. LEE, Y.Y. și TSAO, G.T., J. Food Sci., **39**, 1974, p.667
10. LEE, G.K. și REILLY, O.J., Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, p.1967
11. ATHAYDE, A.L. și GOVIN, R., Chem. Eng. Sci., **42**, 1987, p.172
12. BUCHHOLZ, K., Adv. Biochem. Eng., **24**, 1982, p.39
13. MIHAIL, R., MUNTEAN, O. și LAVRIC, V., Ingineria Proceselor Biochimice, Litografie IPB, 1988
14. WATERLAND, L.R., MICHAELS, A.S. și ROBERTSON, C.R., AIChE Journal, **20**, 1974, p.50
15. SALMON, R.P. și ROBERTSON, C.R., The Chem. Eng. Journal, **35**, B1, 1987
16. KIM, J.I. și STROEVE, P., Chem. Eng. Sci., **43**, 1988, p.247
17. HOSSAIN, M.M. și DO, D.D., The Chem. Eng. Journal, **34**, B36, 1987
18. GEANKOPLIS, C.J., HEARING, E.R. și HU, M.C., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 1987, p.1810
19. DeVERA, A.L. și VARMA, A., Chem. Eng. Sci., **34**, 1979, p.275


Intrat în redacție: 3 VIII 1993

ROMULUS DIMA
OCTAVIAN FLOAREA
EUGEN BARBU

# Valorificarea minereurilor de sulf

## Modelarea arderii sulfului din particule individuale de minereu de origine vulcanică

C.Z.: 661. 21:662. 61

*The previous results have demonstrated that the vaporization of sulphur is the most important step of burning sulphur from volcanic ore. It is known, at the same time, that the afflux of vapors from a particle reduces the heat transfer to the particle.*

*This work presents a physical and a mathematical model for sulphur burning kinetics during the constant rate period, based on the heat balance around particle. Computations show that for the case of 10 mm ore particles, burnt in natural convection, the mass flow rate of sulphur is close to experimental measurements for temperatures near the sulphur boiling point.*

*For higher temperatures and forced convection, the burning is accompanied by expulsion of sulphur from particle as jets of drops and/or vapors. This phenomenon probably is due to the breakage of microscopical cells of barren rock, determined by the rising of pressure of sulphur vapors. For this reason the mass transport is intensified and the measured vaporization rates are higher, with approx. 25 - 30%, than those predicted by the model.*

Arderea sulfului, ca atare sau din minereu, reprezintă un proces complex, determinat atât de proprietăţile fizice şi chimice ale sulfului, puternic dependente de temperatură, cât şi de natura reacţiei propriu-zise, care imprimă un caracter multifazic fenomenului. În acest din urmă sens sunt revelatoare aspectele arderii concentratelor în strat fluidizat-antrenat [1-3] şi a minereului în strat mobil [4], privind fenomenul de volatilizare, care au condus la condiţii de operare speciale (aer secundar, pulsarea aerului secundar) sau la o anumită geometrie a reactorului (camera de postardere).

Etapele de topire a sulfului şi de vaporizare a acestuia, care preced arderea, conferă o anumită specificitate procesului, acesta deosebindu-se de arderea combustibililor solizi sau lichizi [5-7]. Exceptând reacţiile chimice, ce însoţesc devolatilizarea cărbunilor [8-11], se pot evidenţia unele similitudini privind mecanismul combustiei în cele două cazuri, precum şi o anumită analogie cu cinetica uscării unui material poros. Un argument în sprijinul acestei ultime afirmaţii îl constituie alura curbelor de vaporizare a sulfului, în inert şi în curent de aer, din particule individuale de minereu [12]. Astfel, experienţele efectuate au demonstrat că etapa de transport al sulfului din particula de minereu către suprafaţa acesteia nu influenţează viteza globală a procesului, la temperaturi ridicate, determinanta de viteză fiind vaporizarea, fapt dovedit de egalitatea vitezelor de vaporizare şi ardere.

Aspectele menţionate sugerează formularea următorului model al cineticii de ardere a sulfului.

### Modelul fizic

Aşa cum s-a arătat în [13], structura rocilor, ce alcătuiesc zăcământul de Călimani, este poroasă, formată din vacuole şi pori cu dimensiuni, de regulă, submilimetrice, în care sulful nativ este prezent sub formă de cuiburi, vine, filoane, diseminate fin şi neuniform în matricea silicioasă sau andezitică a sterilului.

Conf.dr.ing.ROMULUS DIMA, prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. EUGEN BARBU, Universitatea Ploieşti

Modelul consideră că prin introducerea într-o incintă încălzită a unei particule sferice de minereu (de rază $r_o$), aceasta se încălzeşte treptat sub acţiunea fluxului termic exterior, sulful atingând în scurt timp temperatura de topire. Datorită densităţii mai mici a lichidului, comparativ cu aceea a sulfului solid, are loc o mărire de volum, care determină ieşirea sulfului din porii superficiali şi distribuirea sa pe suprafaţa particulei, de unde ulterior se evaporă. La atingerea concentraţiei de aprindere, se formează în jurul granulei un front de flacără de temperatură ridicată, de rază $r_2$ (fig.1), al cărui flux termic spre particulă se suprapune fluxului termic al incintei, accelerând astfel procesul de topire şi migrare a sulfului din zonele mai profunde ale sferei; aceasta se consideră a fi *etapa de creştere a vitezei de vaporizare.*

Observaţiile vizuale au confirmat că prima porţiune a curbelor de pierdere a masei [12] coincide cu acoperirea întregii suprafeţe cu sulf topit.

Pentru particule cu diametre cuprinse între 8 şi 12 mm curbele experimentale pun în evidenţă o a doua *etapă de vaporizare cu viteză constantă*, pe durata căreia suprafaţa exterioară a acestora rămâne acoperită cu un film de sulf lichid, de rază $r_1$, ca rezultat al unor viteze apropiate de migrare prin pori şi de vaporizare. Reducerea treptată a conţinutului (intern) de sulf face ca migrarea să înceteze la un moment dat, vaporizarea de pe suprafaţă continuând, cu tendinţă de creştere, datorită creşterii temperaturii granulei. Concomitent însă are loc restrângerea continuă, până la dispariţie, a suprafeţei udate de sulful lichid, ceea ce duce la reducerea treptată a vitezei de pierdere a masei în ultima etapă de vaporizare cu viteză descrescătoare.

Duratele celor trei perioade sunt diferite pentru particule cu dimensiuni diferite, remarcându-se însă faptul că, în special pentru granulele cu diametre de 10 şi 12 mm, în a doua etapă se vaporizează peste 80% din conţinutul total de sulf.

Referindu-ne la etapa de vaporizare cu viteză constantă, se consideră că pe durata acesteia vaporii de sulf (componentul A), formaţi prin vaporizarea sulfului topit, difuzează către frontul de reacţie pe distanţa ($r_2$ - $r_1$); la suprafaţa particulei presiunea parţială a sulfului este $p_{A,O}$, egală cu presiunea sa de vapori. Oxigenul (componentul B) difuzează, în proporţie stoichiometrică, din zona exterioară flăcării (unde are presiunea parţială $p_{B,\infty}$) către frontul de reacţie, unde combustia este totală. În flacără, datorită temperaturii ridicate, vaporii de sulf sunt complet disociaţi în forma $S_2$, astfel încât arderea poate fi reprezentată prin reacţia puternic exotermă:

$$S_2(A) + 2\,O_2\,(B) \rightarrow 2\,SO_2\,(C)$$

Bioxidul de sulf format (componentul C) difuzează către zona exterioară flăcării în curentul de aer care curge peste particula de minereu, astfel încât presiunea sa parţială ($p_{C,\infty}$)poate fi considerată nulă. Căldura generată de reacţie se transferă parţial către particulă, determinând vaporizarea sulfului, iar restul - curentului de gaz; temperaturile în frontul de reacţie, la suprafaţa particulei şi în exteriorul flăcării au, calitativ, valorile prezentate în figura 1, fiind notate $T_f$, $T_s$ şi, respectiv, $T_\infty$.

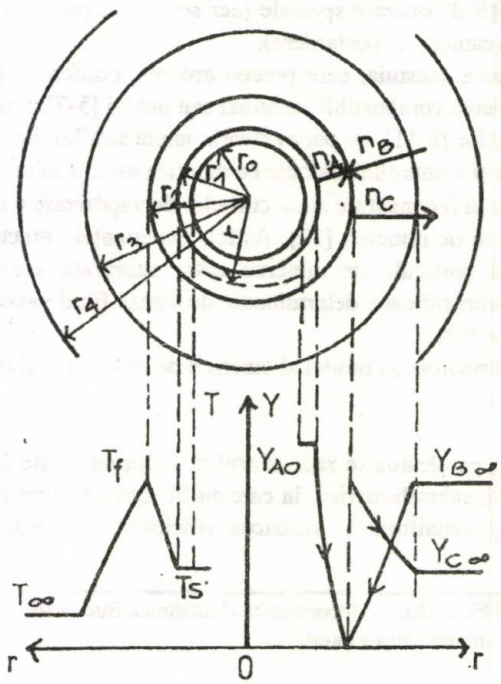



Fig.1. Model fizic al arderii sulfului din minereu

**Modelul matematic**

Complexitatea proceselor de transfer termic, de masă şi de curgere în jurul particulei, discutate anterior, face necesară adoptarea unor ipoteze simplificatoare care, în esenţă, se referă la următoarele aspecte:

- flacara este concentrică particulei de minereu, poziţia sa fiind determinată de fluxul de vapori de sulf şi de oxigen;
- procesele de transfer termic şi de masă decurg în regim staţionar;
- diametrul particulei rămâne constant (se neglijează variaţia sa datorită formării filmului de sulf topit, în faza iniţială, sau restrângerii, în etapa finală, a acestuia, astfel încât se va considera $r_1 = r_o$);
- vaporii de sulf şi oxigenul difuzează în proporţie stoichiometrică, reacţia fiind instantanee şi totală;
- arderea are loc în fază omogenă, transportul sulfului către frontul de reacţie realizându-se exclusiv prin mecanism difuzional;
- pentru ardere singura sursă de căldură este flacăra a cărei temperatură ridicată determină disocierea vaporilor de sulf până la forma $S_2$;
- sistemul este izobar, iar proprietăţile fizice ale reactanţilor şi produşilor de reacţie au valori medii constante.

Modelul matematic, ce urmează a fi prezentat, îşi propune să deducă o relaţie pentru viteza de vaporizare, funcţie de parametrii specifici sistemului. Dată fiind interdependenţa proceselor de transfer termic şi de masă se porneşte de la ecuaţia de bilanţ termic [14], scrisă pentru o suprafaţă sferică de rază $r$ ($r_1<r<r_2$):

$$-\frac{d}{dr}\left[r^2\left(-\lambda_A\frac{dT}{dr}\right)\right]-\frac{d}{dr}\left(r^2 C_A N_{A,0} T\right) = 0 \qquad (1)$$

sau în forma:

$$\frac{d^2T}{dr^2}+\left(\frac{2}{r}-\frac{a}{r^2}\right)\frac{dT}{dr} = 0 \qquad (2)$$

în care $a = \dfrac{r^2 N_{A,0} C_A}{\lambda_A}$

Prin integrarea ecuaţiei (2) între limitele:

$$r = r_1, \quad T = T_s$$
$$r = r_2, \quad T = T_f \qquad (3)$$

se obţine pentru profilul de temperatură în zona cuprinsă între suprafaţa particulei şi frontul de flacără:

$$\frac{T-T_s}{T_f-T_s} = \frac{\exp\left(-\frac{a}{r}\right)-\exp\left(-\frac{a}{r_1}\right)}{\exp\left(-\frac{a}{r_2}\right)-\exp\left(-\frac{a}{r_1}\right)} \qquad (4)$$

În relaţiile (1 - 4) semnificaţia termenilor este următoarea:

$\lambda_A$ este conductivitatea termică a vaporilor de sulf;
$C_A$ - căldura specifică (molară) a vaporilor de sulf;
$N_{A,0}$ - fluxul molar de sulf la suprafaţa particulei de minereu.

Debitul de căldură transmis la suprafaţa particulei este:

$$Q = -4\pi\lambda_A r^2\left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=r_1}$$

în care: $\left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=r_1}$ se calculează din ecuația profilului de temperatură (4).

În regim staționar, acest debit de căldură determin vaporizarea de pe suprafața particulei a debitului molar de sulf $n_A$ astfel încât se poate scrie:

$$-4\pi\lambda_A r^2 \left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=r_1} = n_A \cdot l_V \tag{5}$$

unde $l_V$ este căldura molară de vaporizare a sulfului.

Din relația (5) se obține utilizând profilul de temperatură (4):

$$\frac{n_A C_A (T_f - T_s)}{\exp\left[\frac{n_A C_A}{4\pi\lambda_A}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)\right]-1} = n_A \cdot l_V \tag{6}$$

de unde, explicitând debitul molar de sulf vaporizat, rezultă:

$$n_A = \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \cdot \ln\left[1 + \frac{C_A (T_f - T_s)}{l_V}\right] \cdot \frac{4\pi\lambda_A}{C_A} \tag{7}$$

Utilizarea relației (7), pentru calcul debitului de sulf vaporizat în perioada cu viteză constantă, necesită cunoașterea poziției frontului de flacără ($r_2$). O relație pentru $r_2$ poate fi dedusă din considerațiile următoare.

Din ecuația difuziunii într-o singură fază, particularizată pentru difuzia peste un strat de inert:

$$N_A = -CD_A \cdot \frac{dy_A}{1-y_A} \cdot \frac{1}{dr} \tag{8}$$

se deduce, prin integrare între limitele:

$$\begin{aligned} r &= r_1, \quad y_A = y_{A,0} \\ r &= r_2, \quad y_A = 0 \text{ (reacție totală)} \end{aligned} \tag{9}$$

debitul molar de sulf transportat către frontul de reacție:

$$n_A = \frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1} \cdot \overline{(CD_A)}_{r_1 r_2} \cdot \ln\frac{1}{1-y_{A,0}} \tag{10}$$

în care $\overline{(CD_A)}_{r_1 r_2}$ reprezintă valoarea medie a produsului dintre concentrația molară totală ($C$) și coeficientul de difuziune a vaporilor de sulf ($D_A$) pe distanța ($r_1$ - $r_2$).

Concentrația sulfului la suprafața particulei, $y_{A,0}$, corespunde presiunii de vapori ai acestuia, $P_v$, la temperatura $T_s$, ( $y_{A,0} = \frac{P_v}{p}$ unde $p$ este presiunea totală).

Particularizând ecuația difuziunii pentru difuzia echimoleculară în contracurent a oxigenului (B) și bioxidului de sulf (C) și integrând-o între limitele:

$$\begin{aligned} r &= r_4, \quad y_B = y_{B,\infty} \\ r &= r_2, \quad y_B = 0 \text{ (reacție totală)} \end{aligned} \tag{11}$$

se obține pentru debitul molar de oxigen transportat spre frontul de reacție:

$$n_B = 4\pi (\overline{CD_B})_{r_4 r_2} \cdot y_{B,\infty} \cdot \frac{r_2}{1-\frac{r_2}{r_4}} \qquad (12)$$

Având în vedere mecanismul de transport și dimensiunile particulei se poate considera $r_4 = \infty$, astfel încât ultima relație devine:

$$n_B = 4\pi (\overline{CD_B})_{r_4 r_2} \cdot y_{B,\infty} \cdot r_2 \qquad (13)$$

în care $(\overline{CD_B})_{r_4 r_2}$ are semnificație analoagă termenului $(\overline{CD_A})_{r_1 r_2}$ din relația (10), pentru componentul $B$ și pe distanța $(r_4 - r_2)$.

Ținând seama de relația stoichiometrică dintre debitele $n_A$ și $n_B$ ($n_B = 2 \cdot n_A$), din relațiile (10) și (13) se obține raza frontului de reacție:

$$r_2 = \frac{\left(2\frac{D_A}{T_1} \cdot \ln\frac{1}{1-y_{A,0}} + \frac{D_B}{T_2} y_B\right) r_1}{\frac{D_B}{T_2} y_{B,\infty} + 2\frac{D_A}{T_1} \cdot \frac{r_1}{r_4} \cdot \ln\frac{1}{1-y_{A,0}}} \qquad (14)$$

în care:

$$T_1 = (T_s + T_f)/2 \quad \text{și} \quad T_2 = (T_\infty + T_f)/2$$

**Rezultate**

În ipoteza valabilității modelului, relațiile (7) și (14) pot fi utilizate pentru calculul vitezei de vaporizare, dacă se cunosc temperaturile din zona de flacără ($T_f$) și la interfața sulf lichid - gaz ($T_s$). În figura 2 se prezintă dependența debitului de sulf (viteza de vaporizare), calculat pe baza modelului anterior prezentat, în funcție de valorile parametrilor menționați. Se remarcă influența determinantă a temperaturii suprafeței particulei (interfeței), la valori mici ale acesteia (valori mari ale diferenței $T_f - T_s$) și reducerea importanței sale la valori apropiate de temperatura de fierbere a sulfului ( aproximativ 717 K), când viteza de evaporare este determinată, în special, de temperatura zonei de ardere. Acest aspect poate explica menținerea la valori practic constante a vitezei de vaporizare determinată experimental [12].

Considerând că modelul, prin ipotezele sale simplificatoare impuse, este mai adecvat unui proces de ardere în absența convecției forțate în jurul particulei de minereu, rezultatele sale se compară cu cele obținute experimental pentru arderea în aer ($t = 27°C$), în convecție naturală, a unei particule cu diametrul de 10 mm. Pentru cazul precizat, a cărui curbă de variație în timp a masei de sulf este redată în figura 3, s-au măsurat în zona de flacără temperaturi de 900 - 1000 K (funcție de poziția termocuplului în zona de ardere).

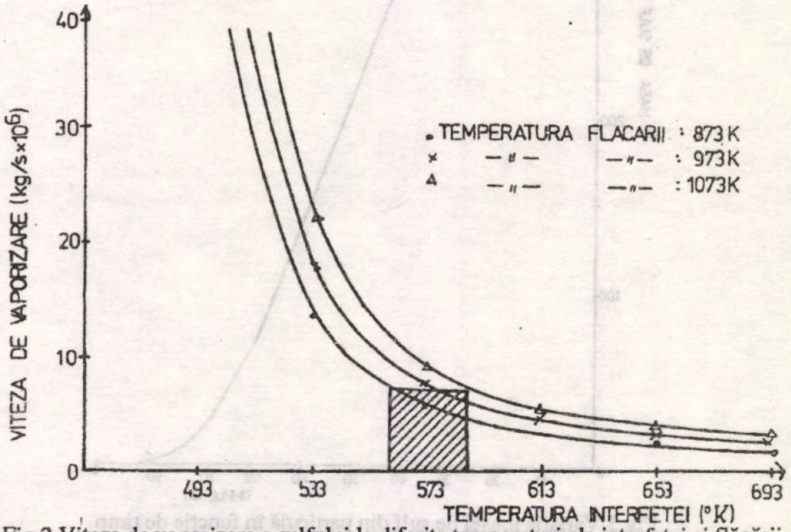



Fig.2. Viteza de vaporizare a sulfului la diferite temperaturi ale interfeței și flăcării

Se constată că debitul de sulf vaporizat de $7,5.10^{-6}$ kg/s, calculat pe zona mediană a curbei din figura 3, se realizează, conform modelului, pentru temperaturi ale suprafeței situate (aproximativ) în intervalul 560 - 590 K (zona haşurată din figura 2), destul de apropiate de temperatura de fierbere a sulfului.

Comparativ cu valorile măsurate experimental (900 - 1000 K pentru $T_f$, raza frontului de flacăra $r_2 \equiv 7$ mm) debitului (experimental) de sulf de $7,5.10^{-6}$ kg/s îi corespunde din model setul de valori: $T_f = 973$ K şi $r_2 = 7,5$ mm, $T_s = 573$ K, ceea ce poate fi considerată drept o concordanţă satisfăcătoare şi credibilă (se menţionează că temperatura suprafeței particulei $T_s$ nu poate fi măsurată experimental datorită imediatei vecinătăţi a frontului de flacără, care eronează rezultatele unei măsurători efectuată cu termocupluri).

Considerând ca sursă de căldură, ce determină vaporizarea sulfului, nu flacăra, ci incinta în care are loc procesul, rezultatele prezise de model au fost comparate cu cele experimentale obţinute şi pentru vaporizarea în inert[12].

**Tabelul 1**

VITEZA DE VAPORIZARE ÎN CURENT DE GAZ INERT ($N_2$)

| Diametrul particulei, m | Temperatura incintei, K | Temperatura interfeței, K | Viteza de vaporizare, (kg/s).$10^6$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | experimental | model |
| 0,008 | 923 | 600 | 3,06 | 2,86 |
| 0,010 | 923 | 633 | 5,75 | 4,07 |
| 0,012 | 923 | 600 | 7,36 | 6,40 |

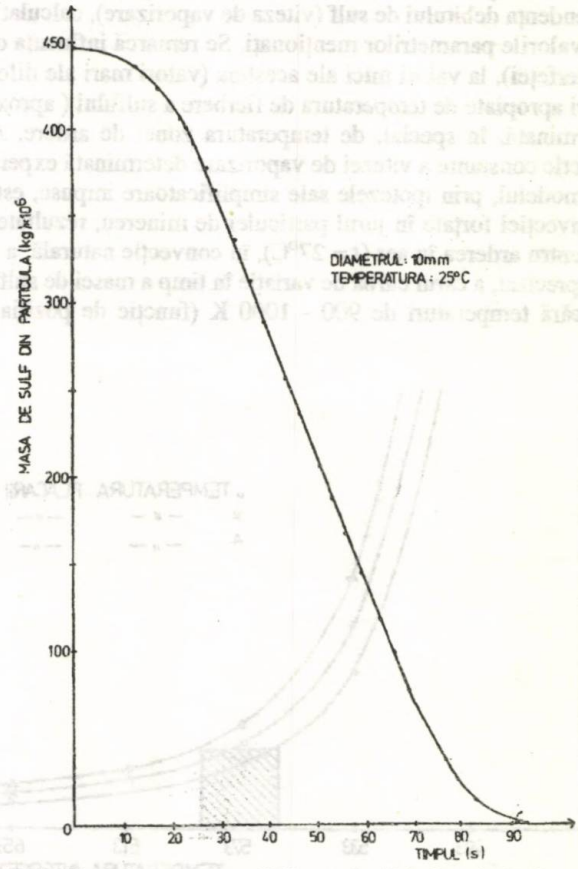



Fig.3.Variaţia masei de sulf din particulă în funcţie de timp

Se face precizarea că în acest caz temperatura înscrisă în tabelul 1 [12] a fost măsurată efectiv în curentul de gaz, astfel încât extinderea modelului nu este forțată. În privința temperaturii la suprafața particulei de minereu, în model valoarea acesteia a fost cea determinată din figura 2 [12]. Valorile apropiate ale vitezei de vaporizare, determinată experimental ($1,1.10^{-6}$ kg/s) și calculată ($1,27.10^{-6}$ kg/s), dovedesc valabilitatea considerațiilor ce au stat la baza reprezentării procesului, la temperaturi ale incintei apropiate de temperatura de topire a sulfului.

Pentru temperaturi mai ridicate prezicerile modelului diferă, într-o măsură mai mare, de vitezele de vaporizare măsurate (tabelul 1). Explicația poate consta în aceea că procesul nu decurge, în orice condiții, conform modelului difuzional propus; experimental s-a constatat că transportul vaporilor de sulf către zona de reacție se realizează și prin jeturi, de micropicături sau vapori de sulf, expulzate din masa particulei, care măresc, evident, viteza de pierdere a masei și a căror intensitate crește cu cât viteza de încălzire a particulei este mai mare. Fenomenul se poate datora spargeii pereților alveolelor submilimetrice, în care se găsește distribuit sulful în roca sterilă, ca efect al creșterii presiunii determinată de vaporizarea acestuia. Existând însă diferențe importante în ceea ce privește structura matricei, atât intensitatea, cât și numărul acestor jeturi sunt aleatoare, ceea ce explică și comportarea variabilă la ardere a minereului granulat. Caracteristica amintită argumentează fie o abordare statistică a unor studii de acest fel, fie o studiere pe ansambluri de particule, de aceeași natură sau diferită, în funcție de natura rocii de însoțire, care să permită evaluarea unei viteze medii de vaporizare și, în final, stabilirea duratei de ardere.

## Concluzii

A fost elaborat un model al arderii sulfului din particule individuale de minereu pentru etapa de ardere cu viteză constantă, bazat pe un mecanism de transport difuzional al vaporilor de sulf și oxigenului către zona de reacție.

Modelul propus verifică rezultatele experimentale pentru arderea în aer în convecție naturală și vaporizarea în inert, la temperaturi apropiate de temperatura de topire a sulfului. În cazul arderii în curent de aer (convecție forțată) și temperaturi ridicate, vitezele de vaporizare calculate sunt mai mici (cu 25 - 30%) decât cele măsurate, datorită transportului efectiv (jeturi) al sulfului către zona de reacție. Caracterul aleator al acestui transport, depinzând de caracteristici referitoare la structura particulei imposibil de stabilit pentru un material neomogen așa cum se prezintă minereul de sulf,crează dificultăți majore sub aspectul modelării, ceea ce impune atât o cercetare experimentală adecvată, cât și completări ale modelului prezentat.

Sub aspect aplicativ, datele experimentale pun în evidență durate mici de ardere a sulfului din particule de minereu de 8 - 12 mm (de ordinul a 30 - 60 s); în această situație, în varianta adoptării unui reactor cu strat mobil [4] dimensionarea s-ar realiza numai din punct de vedere termic, urmărindu-se preluarea cât mai înaintată a căldurii de la sterilul rezultat.

Dintre diferitele metode de valorificare a sulfului din minereuri [13] cele termice sunt cele mai vechi și mai simple.

Alegerea metodei de prelucrare este determinată de factori diverși dintre care cei mai importanți se consideră a fi: disponibilitatea agentului termic, natura și conținutul de sulf al minereului, consumul energetic reclamat de prelucrarea acestuia (anterioară fazei de extragere propriu-zisă), produsul ce se urmărește a fi obținut (sulf sau $SO_2$) și nu în ultimul rând - aspectele ecologice ale tehnologiei.

Autoclavizarea suspensiilor de flotație [15,16] constituie un procedeu justificat, în primul rând, de posibilitatea obținerii sulfului tehnic.

Aspectele referitoare la valorificarea prin ardere a concentratelor de sulf obținute prin flotație au fost prezentate în [1 - 3], fiind analizate comparativ cu autoclavizarea. Au reieșit avantajele deloc neglijabile pe care le oferă arderea și, în special, arderea directă a minereului cu granulație mare în utilaje cu strat mobil [17]. Cinetica proceselor de vaporizare și ardere a sulfului dintr-un astfel de material este prezentată în [12].

Întrucât, pe de o parte, autoclavizarea permite obținerea de sulf tehnic, dar cu consumuri tehnologice importante, iar procedeele de valorificare prin ardere, pe de altă parte, care nu sunt consumatoare de energie suplimentară, asigură extragerea practic totală a elementului util din roca de însoțire, este posibil ca o tehnologie complexă, cum este aceea prezentată în [12], să constituie o soluție de utilizare eficientă a unei asemenea resurse. În esență, procedeul îmbină avantajele arderii în strat mobil cu cel referitor la posibilitatea obținerii sulfului tehnic. Soluția propusă constituie o modalitate de rezolvare și

a problemei sulfului vaporizat (nears), care poate apare în tehnologiile bazate pe ardere, funcție de condițiile de operare și tipul de reactor utilizat.

Posibilitatea aplicării acestei tehnologii necesită studierea distinctă a unor procese, ce nu au fost până în prezent abordate, efectele de altă natură urmând a fi supuse unei analize aprofundate în cadrul căreia însăși actualitatea exploatării zăcământului indigen de sulf ar trebui evaluată, cel puțin în condițiile economiei și industriei chimice românești.

**Bibliografie**


1.FLOAREA,O. și DIMA, R.,Rev.Chim. (București), **43**, nr.7,1992, p.382
2.FLOAREA,O. și DIMA,R., Rev.Chim.(București), **43**, nr.9, 1992, p.561
3. DIMA,R.,și FLOAREA,O., Rev. Chim.(București),**43**, nr.11, 1992, p.726
4. DIMA,R., FLOAREA,O., Rev.Chim.(București), **45**, nr. 7, 1994, p. 583
5.WILLIAMS,F.A., Combustion Theory, London, Addison Wesley Publ. Comp.Inc., 1965
6.STAMBULEANU,A., Flacăra industrială, București, Ed. Tehnică, 1971
7. SPALDING, D.B., Combustion and mass transfer, Pergamon Press, 1979
8. SMOOT,D.L. și SMITH,Ph.J., Coal combustion and gasification, New York, Plenum Press, 1985
9. AGARWAL,P. și PEDLER,I., Fuel, **65**, nr.5, 1986,p.640
10. AGARWAL,P., GENTTI,W.F. și YAN, Y.L., Chem.Eng.Sci., **41**, nr.9, 1986, p.2373
11.AGARWAL,P., WILDEGGER - GAISSMAIER,A.F., Chem.Eng.Res.Des., **65**, nr.4,1987, p.431
12. DIMA,R., Teză de doctorat, I.P.B.,1991
13. FLOAREA,O. și DIMA,R. Rev.Chim.(București), **43**,nr. 3-4, 1992,p. 132
14. KALSON,Ph,A., Ind.Eng.Fundam., **22**, 1983, p.357
15.FLOAREA,O., DIMA,R.,DOBRE,T.,VASILESCU,P.,PLEȘU,V., PRUZSINSZKY, M. și TIREA,I., Brevet RO nr.86977, 1984
16. FLOAREA,O., DIMA,R., DOBRE,T., PLEȘU,V. și PRUZSINSZKY,V., Brevet RO nr.86978, 1984
17.FLOAREA,O., DIMA,R., DOBRE,T., STOICA,A., CRĂCIUN,I., TIREA,I. și PRUZSINSZKY, M., Brevet RO nr.97373, 1987


Intrat în redacție : 8 V 1993

# Brevet

## PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI CATALIZATOR FOLOSIT LA HIDROGENAREA SELECTIVĂ, LA CALD, A ACETILENEI DIN GAZELE DE PIROLIZĂ

Brevet RO nr. 106 849
Int. Cl. $^{5}$ B 01 J 23/44

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe bază de paladiu pe suport de alumină, pentru hidrogenarea selectivă, la cald, a acetilenei din gazele de piroliză.

Principiul de bază al invenției se referă la impregnarea unui suport de eta(gamma)-alumină fasonată sub formă de extrudate cu proprietăți fizico-structurale bine determinate, cu soluții diluate ale sărurilor componentei active prin metoda recirculării, urmată de uscare și reducere în curent de hidrogen.

Catalizatorul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- prezintă o dispersie avansată a paladiului;
- are o bună rezistență mecanică;
- asigură o activitate și selectivitate ridicate, pentru durate mari de funcționare în procesul de hidrogenere la cald a acetilenei din gazele de la piroliză.

COSTICĂ STRĂTULĂ

# Determinarea constantei de echilibru gaz - lichid în domeniul concentraţiilor foarte mici

C.Z.: 541. 121 : 66. 074. 3

*This paper presents a method for determining the liquid - gas equilibrium constant in the very low concentrations range. The method is based on differential absorbtion operation in the range where the equilibrium relation in a lineary one. The final equilibrium constant calculation relation was used in the case of acroleine absorbtion in various absorbers.*

Cerinţele de puritate avansată impuse unor produse, respectiv valorile extrem de mici ale impurităţilor acestora, precum şi cerinţele extrem de severe impuse concentraţiilor noxelor din gazele industriale reziduale, care sunt eşapate în atmosferă, obligă pe cercetători să studieze, pentru fiecare caz în parte, posibilităţile de obţinere a unor date de echilibru vapori-lichid sau gaz-lichid cât mai exacte în domeniul concentraţiilor foarte mici, la nivelul de ppm sau zeci de ppm.

Este evident că la un nivel aşa de scăzut al concentraţiei, precizia metodelor clasice de determinare experimentală a datelor de echilibru lasă de dorit. De aceea, în cele ce urmează, va fi prezentată o nouă metodă de determinare a datelor de echilibru gaz - lichid, respectiv a constantei de echilibru gaz-lichid pentru cazul absorbţiei acroleinei în diferiţi absorbanţi.

Metoda se bazează pe absorbţia diferenţială şi ia în considerare următoarele două ipoteze:

- absorberul (vasul barbotor) are un sistem de distribuţie suficient de bun, iar înălţimea lichidului din absorber este suficient de mare încât amestecarea realizată între zestrea de lichid remanentă şi gazul ascendent asigură atingerea echilibrului;
- în domeniul concentraţiilor foarte mici relaţia de echilibru este lineară şi deci poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$Y_i = K_i \cdot X_i \qquad (1)$$

unde: $X_i$ reprezintă concentraţia acroleinei în faza lichidă remanentă din vasul barbotor, mg acroleină/l soluţie;

$Y_i$ - concentraţia acroleinei în faza gaz care părăseşte vasul şi care este la echilibru cu faza lichidă remanentă, mg acroleină/$m^3$ gaz;

$K_i$ - constanta de echilibru a acroleinei.

Se consideră absorberul din figura 1 şi se fac următoarele notaţii:

$a$ - volumul de soluţie din absorber, l;

$G$ - volumul de gaz ce alimentează absorberul, $m^3$;

$X$ - concentraţia acroleinei în lichidul din absorber la un moment $\tau$ al operaţiei (concentraţie curentă), mg acroleină/l soluţie;

$Y$ - concentraţia acroleinei în gaz la ieşirea din absorber, la acelaşi moment $\tau$ al operaţiei (tot concentraţie curentă), mg acroleină/$m^3$ gaz.

Prof.dr.ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Univesitatea Ploieşti

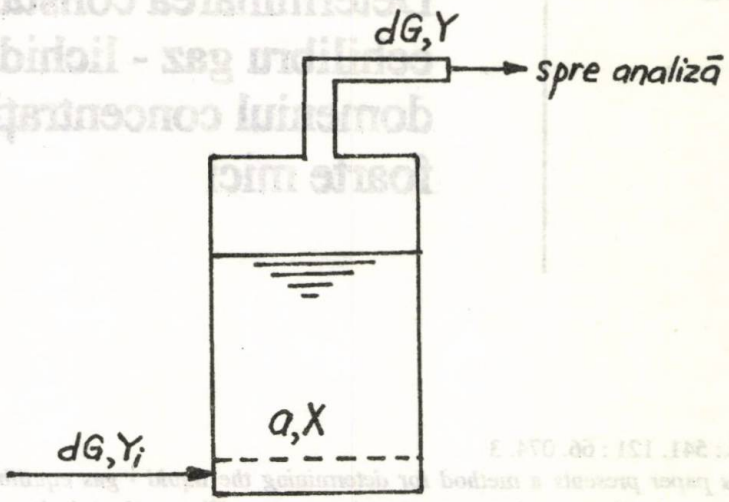



Fig.1. Schema de principiu a vasului barbotor

Dacă se efectuează un bilanț material diferențial pe componenta acroleină, în jurul absorberului, pentru momentul dτ, rezultă:

$$dG \cdot Y_i = dG \cdot Y + d(a \cdot x) = dG \cdot Y + a \cdot dX \tag{2}$$

unde $Y_i$ reprezintă concentrația inițială a acroleinei în gaz la intrarea în absorber. Considerând că în orice moment al operației, între gazul care părăsește absorberul și lichidul remanent, s-a atins echilibrul termodinamic, conform ecuației (1) rezultă:

$$X = Y/K \tag{3}$$

Introducând ecuația (3) în (2) și separând variabilele rezultă:

$$dG \cdot Y_i = dG \cdot Y + a \cdot d\left(\frac{Y}{K}\right) \tag{4}$$

$$dG \cdot Y_i = dG \cdot Y + \frac{a}{K} \cdot dY \tag{5}$$

$$dG = \frac{a}{K} \cdot \frac{dY}{Y_i - Y} \tag{6}$$

Dacă se integrează ecuația (6) între limitele zero și $G$, respectiv zero și $Y_f$, se obține:

$$\int_0^G dG = \int_0^{Y_f} \frac{a}{K} \cdot \frac{dY}{Y_i - Y} = \frac{a}{K} \int_0^{Y_f} \frac{dY}{Y_i - Y} \tag{7}$$

respectiv:

$$G = \frac{a}{K} \cdot \ln \frac{Y_i}{Y_i - Y_f} \tag{8}$$

sau:

$$K = \frac{a}{G} \cdot \ln \frac{Y_i}{Y_i - Y_f} \tag{9}$$

unde: $G$ reprezintă cantitatea de gaz trecută prin sistem, $m^3$;

$Y_f$ - concentrația finală a acroleinei în gaz la ieșirea din vas, $mg/m^3$ gaz.

Prin definiție, randamentul de absorbție $\varphi_a$ este dat de raportul:

$$\varphi_a = \frac{Y_i - Y_f}{Y_i} \tag{10}$$

În acest caz ecuația (9) devine:

$$K = \frac{a}{G} \cdot \ln \frac{1}{\varphi_a} \tag{11}$$

Această ecuație permite *calculul constantei de echilibru în condițiile reale ale absorbției* pentru toți absorbanții folosiți. În plus, aceeași ecuație permite calculul randamentului de absorbție $\varphi_a$ la valori $G$ mult mai mari decât cele determinate experimental sau calculul lui G pentru un anumit randament de adsorbție. S-a subliniat expresia "în condițiile reale ale absorbției" deoarece gazul rezidual, purtător de acroleină, conține și oxigen și, conform literaturii [1], are loc și o autooxidare a acroleinei cu formarea peracidului corespunzător (acidul vinil acetic), conform reacției:

$$CH_2=CH-CHO+1/2O_2-CH_2=CH_2-COOH \tag{12}$$

De aceea, la folosirea operației de absorbție pentru eliminarea acroleinei din gazul industrial se pot folosi diferiți absorbanți (apa, soluție apoasă de NaOH, de $Ca(OH)_2$, $KMnO_4$, $CaCO_3$, $Na_2CO_3$ etc.), dar din rezultatele experimentale [2] au reieșit următoarele:

- randamentele de absorbție cele mai bune se obțin cu soluții, care conțin atât oxidant, care transformă acroleina în acidul corespunzător, cât și o bază necesară neutralizarii acidului format; în felul acesta crește capacitatea de absorbție a soluției;
- apa are un randament de absorbție mai mic;
- pentru toate cazurile experimentale randamentul de absorbție scade cu creșterea cantității de gaz rezidual trecut prin absorber și pentru fiecare absorbant în parte există o anumită valoare limită a randamentului de absorbție când $G$ tinde la $\infty$. În figura 2 sunt prezentate curbele de variație a randamentului de absorbție cu volumul de gaz $G$ pentru trei absorbanți: apă,soluție de NaOH 10% și soluție de $Ca(OH)_2$ 5%.

Determinările experimentale, care au permis obținerea curbelor din figura 2, au fost preluate din lucrarea [2] și ele au constat din trecerea gazului rezidual cu acroleină printr-un vas barbotor, unde se găseau 0,25 l din soluția absorbantă. Prin analizarea gazului la intrarea și ieșirea din barbotor, la diferite volume de gaz trecute prin vas (0,100...0,5 $m^3$), s-au calculat randamentele respective.

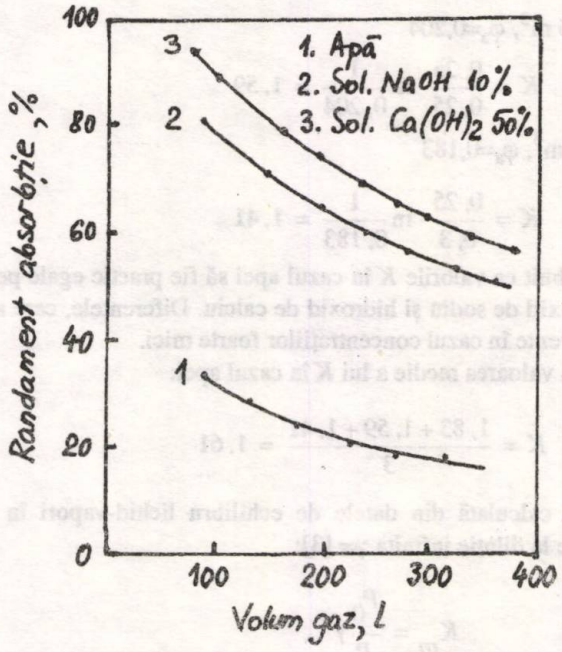



Fig.2.Variația randamentului de absorbție a acroleinei cu volumul de gaz

Pe baza acestor date se pot calcula constantele de echilibru $K$ pentru acroleină, în cazul celor trei absorbanți, cu relația (11). Astfel:

*1. Pentru soluția de hidroxid de sodiu 10%:*

- pentru $G = 0,1\ m^3$, $\varphi_a = 0,796$

$$K = \frac{0,25}{0,1} \cdot \ln \frac{1}{0,796} = 0,57$$

- pentru $G = 0,2\ m^3$, $\varphi_a = 0,654$

$$K = \frac{0,25}{0,2} \cdot \ln \frac{1}{0,654} = 0,53$$

- pentru $G = 0,3\ m^3$, $\varphi_a = 0,553$

$$K = \frac{0,25}{0,3} \cdot \ln \frac{1}{0,553} = 0,49$$

*2.Pentru soluția de hidroxid de calciu 5%:*

- pentru $G = 0,1\ m^3$, $\varphi_a = 0,8625$

$$K = \frac{0,25}{0,1} \cdot \ln \frac{1}{0,8625} = 0,37$$

- pentru $G = 0,2\ m^3$, $\varphi_a = 0,7447$

$$K = \frac{0,25}{0,2} \cdot \ln \frac{1}{0,7447} = 0,368$$

- pentru $G = 0,3\ m^3$, $\varphi_a = 0,623$

$$K = \frac{0,25}{0,3} \cdot \ln \frac{1}{0,623} = 0,394$$

*3.Pentru apă:*

- pentru $G = 0,2\ m^3$, $\varphi_a = 0,2315$

$$K = \frac{0,25}{0,20} \cdot \ln \frac{1}{0,2315} = 1,83$$

- pentru $G = 0,25\ m^3$, $\varphi_a = 0,204$

$$K = \frac{0,25}{0,25} \cdot \ln \frac{1}{0,204} = 1,59$$

- pentru $G = 0,3\ m^3$, $\varphi_a = 0,183$

$$K = \frac{0,25}{0,3} \cdot \ln \frac{1}{0,183} = 1,41$$

Normal, ar fi trebuit ca valorile $K$ în cazul apei să fie practic egale pentru cele trei situații ca și în cazul soluțiilor de hidroxid de sodiu și hidroxid de calciu. Diferențele, care apar, se datorează erorilor de analiză, care pot fi frecvente în cazul concentrațiilor foarte mici.

Dacă se compară valoarea medie a lui $K$ în cazul apei:

$$K = \frac{1,83 + 1,59 + 1,41}{3} = 1,61$$

cu valoarea $K_m$ calculată din datele de echilibru lichid-vapori în funcție de presiunea $P_o$ și coeficientul de activitate la diluție infinită $\gamma^\infty$ [3]:

$$K_m = \frac{P_0}{P} \gamma^\infty \qquad (13)$$

unde $P$ reprezintă presiunea pe sistem, se constată o diferență mare. De exemplu, pentru $P = 760$ mmHg și $t = 20^{\circ}C$:

$\gamma_{\infty} = 21,41$;

$P_0 = 222,89$ mmHg;

$$K_m = \frac{222,89 \cdot 21,41}{760} = 6,28 \tag{14}$$

Această valoare se bazează pe definiția lui $K_m$ ca raport de fracții molare ($y_i/x_i$). Pentru trecerea la $K$ definit ca raport $Y/X$ (mg/m$^3$ gaz față de mg/l soluție) se fac următoarele transformări:

$$K_m = \frac{Y\frac{24}{56} \cdot 10^{-6}}{X\frac{18}{56} \cdot 10^{-6}} = \frac{Y}{X} \cdot \frac{24}{18} = 1,333 \cdot K \tag{15}$$

unde: 56 reprezintă masa moleculară a acroleinei;

18 - masa moleculară a apei;

24 - volumul molar al gazului la presiune atmosferică și 20°C.

Din ecuațiile (14) și (15) rezultă:

$$K = \frac{K_m}{1,333} = 0,75 \cdot K_m = 0,75 \cdot 6,28 = 4,71$$

Se observă că această valoare este mult mai mare decât valoarea $K$ obținută prin absorbție diferențială ($K = 1,61$). Explicația diferenței trebuie căutată în faptul că valoarea $K$ obținută din datele de echilibru vapori-lichid nu ține seama de prezența oxigenului în sistem, care poate conduce la oxidarea parțială a acroleinei și deci la creșterea capacității de absorbție în apă, creștere reflectată prin scăderea constantei de echilibru.

## Concluzii

1. S-a elaborat o nouă metodologie pentru determinarea constantei de echilibru gaz lichid în domeniul concentrațiilor foarte mici, bazată pe absorbția diferențială.

2. S-a calculat constanta de echilibru pentru absorbția acroleinei în apă, soluție de hidroxid de sodiu 10% și hidroxid de calciu 5% prin metodologia prezentată la punctul 1.

3. S-a comparat constanta de echilibru a acroleinei în apă obținută prin absorbția diferențială cu cea obținută din datele lichid-vapori pentru sistemul acroleină-apă la diluție infinită.

## Bibliografie

1. NENIȚESCU,C.D., Chimie organică, vol 1, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1968

2. *** Studiul privind posibilitățile de captare și neutralizare a acroleinei din gazele reziduale, (lucrare CUPSIC), 1989

3. GMEHLING,J. ș.a., Vapor-Liquid Equilibrium, Data Collection, DECHEMA, vol.I, part.1 b.

Intrat în redacție : 22 X 1993

ALEXANDRU WOINAROSCHY
RALUCA ISOPESCU
MIHAELA MOCIOI
LAURENȚIU FILIPESCU

# Utilizarea rețelelor neurale artificiale la optimizarea distribuției dimensiunilor particulelor de $CaCO_3$ precipitate în cristalizorul continuu

C.Z.: 681. 3 : 661. 8

*The size particle distribution optimization and modelling during $CaCO_3$ precipitation in a continuous crystallizer shows distinct difficulties because of the process complexity. This paper proposes a new DDP simulation modality by using artificial neural networks. The optimization is done by adopting a criterion, made up of the condition that DDP should be characterized by a certain average particle size and the dispersion should be minimum.*
*The response surfaces were investigated by several optimization techniques, the results being presented comparatively. The optimums evidentiated are in agreement with the practical and theoretical conclusions and therefore recommend the proposed investigation method.*

Precipitarea în condiții omogene sau heterogene în cristalizorul continuu duce la un produs cristalin cu o distribuție a dimensiunilor particulelor (*DDP*) direct dependentă de cinetica procesului și hidrodinamica sistemului. *DDP* este un criteriu de optimizare la fel de important ca și randamentul de transformare și puritatea, ca urmare a efectului său asupra fabricării și a utilizărilor finale ale produsului.

Controlul distribuției, precum și optimizarea parametrilor de lucru impun existența unui model de simulare adecvată a *DDP*. În literatură sunt menționate metode bazate pe bilanțul populațiilor de cristale [1] și pe relațiile dintre momentele funcției de distribuție [2]. Bilanțul populațiilor de cristale scris pentru cristalizatorul continuu cu amestecare perfectă (*MSMPR*), în regim staționar conduce la cunoscuta relație exponențială:

$$N(x) = \exp(-x) \tag{1}$$

unde $N(x)$ este funcția cumulativă normalizată, reprezentând numărul de particule cu dimensiunea mai mare decât $x$. O relație echivalentă permite estimarea funcției cumulative în bază masă:

$$M(x) = (1+x+x^2/2+x^3/6)^* \exp(-x) \tag{2}$$

unde $x(=L/Lt)$ este mărimea adimensională a particulei. Aceste relații evidențiază dependența *DDP* de timpul mediu de staționare, $t$, și de viteza de creștere, $L$, a cărei valoare este controlată de suprasaturație, deci de concentrație și temperatură. Relațiile (1) și (2) pot estima *DDP* numai în cazul în care aceasta rezultă într-un proces ideal controlat de creștere și nucleație.

Cristalizarea $CaCO_3$ prin precipitare din soluție decurge însă după un mecanism mai complex, constituit din mai multe etape: precipitarea fazei amorfe instabile, nucleația și creșterea fazei polimorfe stabile, spargerea, aglomerarea, descărcarea suprasaturației reziduale pe particulele aglomerate. Ponderea acestor etape poate varia în funcție de condițiile de lucru concrete. În consecință, forma *DDP* realizată practic se depărtează mult de funcția exponențială, iar estimarea *DDP* prin utilizarea ecuațiilor de bilanț este dificilă. Au fost propuse și alte modele aplicabile în astfel de situații, cele mai cunoscute fiind

Prof.dr.ing. ALEXANRU WOINAROSCHY, ing.RALUCA ISOPESCU, dr.ing. MIHAELA MOCIOI, prof.dr.ing.LAURENȚIU FILIPESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

modelele bazate pe viteze de creştere dependente de dimensiunea particulelor [3], sau modele exponenţiale perturbate [4]. În fiecare caz stabilirea formei concrete a relaţiilor este laborioasă. Obţinerea unor dependenţe teoretice a *DDP* de valorile parametrilor de lucru, în vederea efectuării unui calcul de optimizare este deci greu de realizat. Prezenta lucrare propune un nou mod de simulare a DDP prin construirea unei reţele neurale artificiale (*RNA*) care să reproducă variaţia reală a formei DDP odată cu variaţia parametrilor de lucru.

**Parte experimentală**

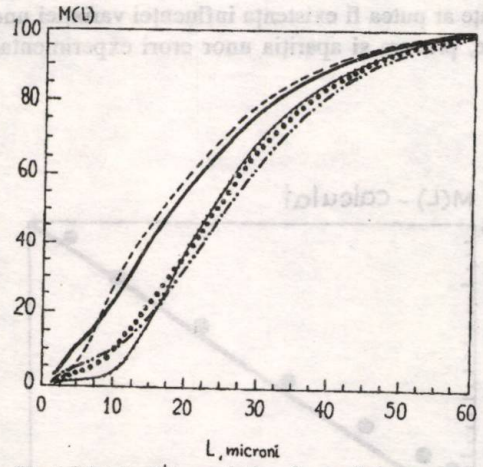



Fig.1.Distribuţii cumulative de masă determinate experimental:
_____ $t$ = 1,2 h; $T$= 90°C; $c$ = 20 g/l;
- - - - - - - - - $t$ = 0,18 h; $T$= 60°C; $c$ = 20g/l;
..... $t$ = 0,26 h; $T$= 90°C; $c$ = 10 g/l;
___ ..._... _ $t$ = 1,2h; $T$= 30°C; $c$ = 10 g/l;
_____ $t$ = 0,24 h; $T$= 30°C; $c$ = 10 g/l.

Datele experimentale se referă la cristalizarea $CaCO_3$ prin precipitare din soluţii de CaO. Procesul s-a desfăşurat într-un cristalizor continuu cu volumul de 1 l, alimentat continuu cu soluţie de zaharoză, în care a fost dizolvat CaO şi cu $CO_2$ gaz.

Experimentele s-au desfăşurat la diferite valori ale concentraţiei de CaO, temperaturii, şi timpului mediu de staţionare, aceşti parametri fiind consideraţi, conform practicii desfăşurării procesului, ca esenţiali în realizarea DDP. Intervalele de variaţie ale parametrilor au fost: 10-30 g/l CaO, 30-90°C şi 0,12-1,31 h. Analiza DDP s-a făcut pe un granulometru cu laser pentru probe preluate din cristalizor după atingerea stării staţionare.

Rezultatele măsurătorilor granulometrice sunt furnizate ca distribuţii cumulative în bază masă, M(L) reprezentând fracţii de masă cu dimensiunea mai mică decât L. Câteva astfel de curbe experimentale sunt prezentate în figura 1. Distribuţiile astfel obţinute s-au folosit ca date primare în calculele ulterioare.

*Simularea DDP prin reţele neurale artificiale*

Pentru a putea stabili o dependenţă directă între *DDP* şi valorile parametrilor de lucru se propune utilizarea proprietăţilor asociative ale *RNA*. S-a utilizat o *RNA* multistrat în care intrările sunt parametrii: concentraţie ($c$), temperatură ($T$) şi timp mediu de staţionare ($t$). În consecinţă, stratul de intrare conţine 4 neuroni (3 pentru mărimile menţionate şi unul pentru neuronul de prag, în literatura originală numit bias).

Ieşirile reţelei sunt constituite din valorile funcţiei $M(L)$ corespunzătoare diferitelor dimensiuni ale particulelor, $L$. Conform numărului valorilor experimentale, prin care se caracterizează distribuţia cumulativă, numărul de neuroni în stratul de ieşire este 13. Valorile intrărilor şi ieşirilor au fost normalizate între 0 şi 1 pentru a fi în concordanţă cu tehnica generală de lucru în domeniul *RNA*. Între stratul de intrare şi cel de ieşire al *RNA* se află un strat neuronal intermediar (ascuns) capabil să capteze informaţia neuronilor de intrare. Neuronii stratului intermediar şi al stratului de ieşire sunt caracterizaţi de funcţia de transfer sigmoidă:

$$Y = 1/(1 + \exp(-x)) \qquad (3)$$

unde $x$ reprezintă semnalul total asupra neuronului, iar $Y$ răspunsul său. Ajustarea valorii ponderilor $w_{i,j}$ asociate conexiunii dintre neuronul "$i$" şi neuronul "$j$ " al stratului următor se face prin minimizarea erorii dintre răspunsul reţelei şi valoarea măsurată experimential. Natura adaptivă a RNA permite ca ponderile să fie învăţate prin experienţă, obţinându-se în final un sistem autoorganizat. Drept algoritm de învăţare s-a utilizat regula de "propagare inversă" propusă de Rulmelhart s.a.[5]. Numărul minim de neuroni în stratul ascuns, capabil să preia structura datelor de intrare, este 5. Creşterea numărului de neuroni în acest strat, precum şi adăugarea unor straturi suplimentare de neuroni nu a condus, în cazul studiat, la o îmbunătăţire a preciziei răspunsului reţelei. În procesul de învăţare au fost utilizate 28 de seturi

de date experimentare, care au acoperit domeniul de variație a parametrilor menționați. În figurile 2 - 5 sunt prezentate câteva rezultate obținute în simularea procesului de cristalizare a $CaCO_3$ utilizând RNA construită conform celor expuse mai sus. Figurile 2-5 pun în evidență capacitatea modelului de a reproduce în mod corect DDP.

Unele abateri semnificative (fig.4) apar atunci când *DDP* experimentală prezintă un palier în funcția cumulativă *M(L)*. Aceste cazuri apar în câteva experimente desfășurate la concentrații și temperaturi ridicate. Din punct de vedere fizic abaterea poate fi atribuită creșterii exagerate a ponderii fenomenului de aglomerare. O reproducere mai slabă a acestor experimente de către *RNA* se datorează în primul rând numărului mic de astfel de situații în cadrul seturilor experimentale utilizate în procesul de învățare. Construirea unei *RNA* ierarhizate [6] ar putea mări acuratețea simulării și în aceste cazuri speciale. Alte explicații plauzibile ale acestor neconcordanțe ar putea fi existența influenței variației unor parametri ai procesului, ce nu au fost luați în considerare, precum și apariția unor erori experimentale nesesizate.

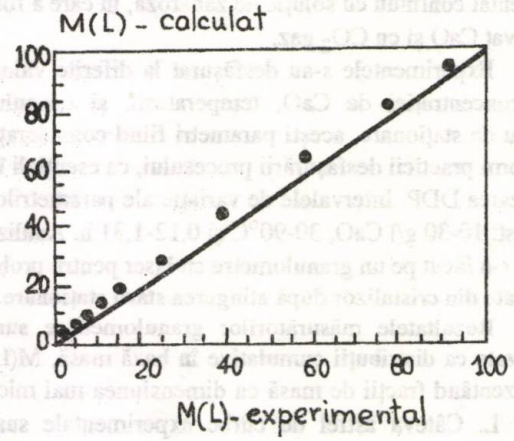



Fig.2.Confruntarea între valorile experimentale și cele calculate ale distribuției cumulative de masă pentru: $t$=0,24 h; $T$=30°C; $c$=10 g/l

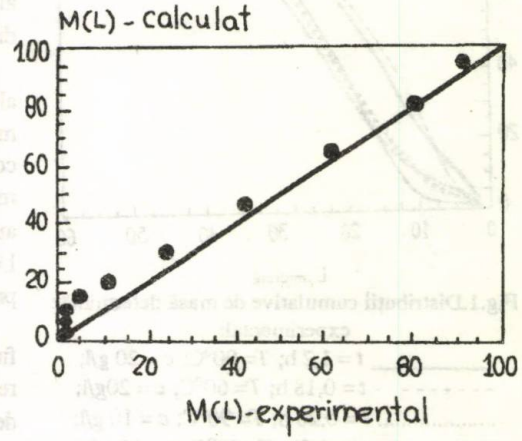



Fig.3.Confruntarea între valorile experimentale și cele calculate ale distribuției cumulative de masă pentru: $t$=1,2 h; $T$=90°C; $c$=20 g/l

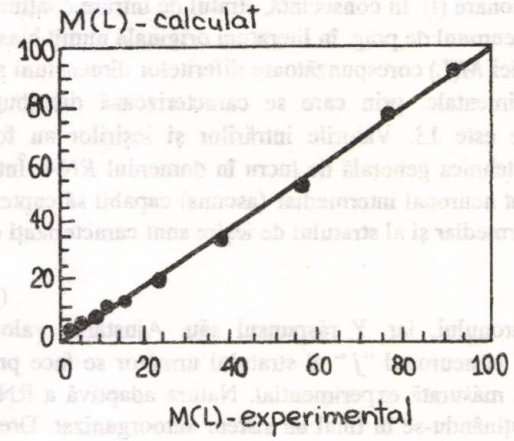



Fig.4.Confruntarea între valorile experimentale și cele calculate ale distribuției cumulative de masă pentru: $t$=1,2 h; $T$=30°C; $c$=10 g/l

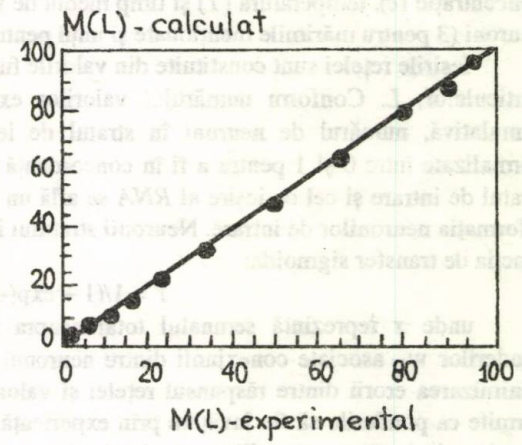



Fig.5.Confruntarea între valorile experimentale și cele calculate ale distribuției cumulative de masă pentru: $t$=1,3 h; $T$=30°C; $c$=30 g/l

Caracterizarea funcției *DDP* se face, de regulă, prin utilizarea momentelor ei, prin medie($L_m$) și prin dispersie ($\sigma^{-2}$) definite de relațiile:

$$L_m = \int_0^{\infty} L^* \, m(L)\,dL \tag{4}$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (L-L_m)^2 * \, m(L)\,dL \tag{5}$$

unde $m(L) = dM(L)/dL$.

În această lucrare optimizarea *DDP* a avut ca scop determinarea valorilor parametrilor de lucru la care să se realizeze o anumită dimensiune medie prestabilită, $L_{mp}$ și dispersia să fie minimă. În consecință, s-a formulat o funcție obiectiv compusă, de forma:

$$f = c_1 * \text{abs}(L_m - L_{mp}) + c_2 * \sigma^2 \tag{6}$$

care se minimizează. Coeficienții $c_1$ și $c_2$ reprezintă ponderi ale celor două criterii ce constituie funcția obiectiv. Deoarece, în apropierea optimului primul termen al funcției obiectiv este foarte mic în raport cu cel de-al doilea s-a ales $c_1/c_2 = 10$, ceea ce asigură o precizie de ordinul $10^{-3}$ μm în realizarea dimensiunii medii propuse. Dată fiind neliniaritatea puternică a procesului de cristalizare funcția obiectiv este multimodală, iar minimele sunt aplatizate. Pentru minimizare s-au utilizat metodele directe Hooke - Jeeves [7] și Powell [8], care însă au dus la evidențierea unor minime locale (tabelul 1a și 1b).

Rezultate mai concludente s-au obținut prin metoda aleatoare adaptivă Luus - Jaakola [9] recomandată pentru căutarea valorilor extreme ale funcțiilor multimodale. Conform acestei metode se parcurg câteva etape: o căutare preliminară prin generare de direcții de explorare aleatoare în vederea delimitării zonelor de extrem în spațiul variabilelor de optimizat, selectarea lor pentru izolarea optimului global și rafinarea acestuia. În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele obținute prin această metodă, în conformitate cu relația (6) și cu alegerea raportului $c_1/c_2$.

**Tabelul 1a**

REZULTATELE OPTIMIZĂRII PRIN METODA HOOKE - JEEVES

| $L_{mp}$, μm | Variabile de optimizare | | | | | | *f* | *C.V.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Valori inițiale | | | Valori optime | | | | |
| | *c*, g/l | *T*, °C | *t*, h | *c*, g/l | *T*, °C | *t*, h | | |
| 17 | 28 | 84 | 1,19 | 29,6 | 88,8 | 0,89 | 94,22 | 0,571 |
| | 20 | 60 | 0,72 | 25,8 | 72,0 | 0,49 | 93,28 | 0,568 |
| | 12 | 60 | 0,24 | 30,0 | 31,0 | 0,67 | 91,14 | 0,561 |
| 21 | 20 | 60 | 0,72 | 22,0 | 60,6 | 0,74 | 102,1 | 0,481 |
| | 28 | 84 | 1,19 | 17,4 | 84,0 | 1,19 | 104,6 | 0,487 |
| | 12 | 36 | 0,24 | 16,4 | 54,0 | 0,12 | 100,5 | 0,477 |

**Tabelul 1b**

REZULTATELE OPTIMIZĂRII PRIN METODA POWELL

| $L_{mp}$, µm | Variabile de optimizare | | | | | | $f$ | $C.V.$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Valori inițiale | | | Valori optime | | | | |
| | $c$, g/l | $T$, $^0C$ | $t$, h | $c$, g/l | $T$, $^0C$ | $t$, h | | |
| 17 | 20 | 60 | 0,72 | 24,8 | 35,4 | 0,23 | 91,48 | 0,562 |
| | 14 | 36 | 0,84 | 29,9 | 67,8 | 0,83 | 92,83 | 0,566 |
| | 22 | 42 | 0,95 | 22,0 | 89,4 | 0,18 | 95,21 | 0,573 |
| 21 | 20 | 60 | 0,72 | 17,0 | 30,6 | 0,13 | 99,38 | 0,474 |
| | 14 | 48 | 0,95 | 25,2 | 48,0 | 0,95 | 100,8 | 0,478 |
| | 22 | 42 | 0,72 | 22,0 | 60,1 | 0,72 | 102,8 | 0,482 |

**Tabelul 2**

REZULTATELE OPTIMIZĂRII PRIN METODA LUUS - JAAKOLA

| $L_{mp}$, µm | Variabile de optimizare | | | | | | $f$ | $C.V.$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Valori inițiale | | | Valori optime | | | | |
| | $c$, g/l | $T$, $^0C$ | $t$, h | $c$, g/l | $T$, $^0C$ | $t$, h | | |
| 15 | 20 | 60 | 0,72 | 30,0 | 45,0 | 0,125 | 80,15 | 0,597 |
| | 14 | 36 | 0,36 | 30,0 | 45,0 | 0.125 | 80,15 | 0,597 |
| | 26 | 78 | 1,07 | 30,0 | 45,0 | 0,125 | 80,15 | 0,597 |
| 17 | 20 | 30 | 0,72 | 29,0 | 30,0 | 0,58 | 91,17 | 0,561 |
| | 28 | 66 | 1,07 | 29,4 | 30,0 | 0,63 | 91,17 | 0,561 |
| | 12 | 36 | 0,36 | 29,6 | 30,0 | 0,64 | 91,16 | 0,561 |
| 18 | 60 | 60 | 0,72 | 28,8 | 30,0 | 0,77 | 95,09 | 0,541 |
| | 14 | 36 | 0,36 | 29,2 | 30,0 | 0,80 | 95,08 | 0,541 |
| | 28 | 78 | 1,07 | 29,4 | 30,0 | 0,82 | 95,07 | 0,541 |
| 20 | 18 | 36 | 0,83 | 26,0 | 30,0 | 0,82 | 99,23 | 0,498 |
| | 28 | 36 | 0,72 | 22,7 | 30,0 | 0,25 | 99,30 | 0,498 |
| | 24 | 60 | 1,07 | 22,7 | 30,0 | 0,25 | 99,30 | 0,498 |
| 21 | 20 | 60 | 0,72 | 26,8 | 30,0 | 1,03 | 99,42 | 0,474 |
| | 14 | 36 | 0,36 | 25,5 | 30,0 | 1,09 | 99,43 | 0,474 |
| | 28 | 78 | 1,19 | 25,4 | 30,0 | 0,92 | 99,43 | 0,474 |
| 22 | 28 | 66 | 1,07 | 22,8 | 30,0 | 0,81 | 98,42 | 0,451 |
| | 14 | 42 | 0,36 | 24,2 | 30,0 | 0,93 | 98,43 | 0,451 |
| | 18 | 66 | 1,07 | 24,8 | 30,0 | 0,97 | 98,44 | 0,451 |
| 25 | 18 | 66 | 0,60 | 15,1 | 30,0 | 0,58 | 89,16 | 0,377 |
| | 14 | 30 | 0,60 | 14,2 | 30,0 | 0,39 | 89,16 | 0,377 |
| | 20 | 30 | 1,07 | 19,0 | 30,0 | 0,94 | 89,17 | 0,377 |
| 28 | 20 | 60 | 0,72 | 13,8 | 30,0 | 1,30 | 75,25 | 0,310 |
| | 12 | 36 | 0,21 | 13,8 | 30,0 | 1,30 | 75,25 | 0,310 |
| | 26 | 78 | 1,07 | 13,8 | 30,0 | 1,30 | 75,25 | 0,310 |

În tabele sunt trecute şi valorile coeficientului de variaţie corespunzător soluţiei optime. Acesta este des utilizat în aprecierea distribuţiilor obţinute în procesele de cristalizare. Definit de relaţia:

$$C.V. = \sigma/L_m \qquad (7)$$

coeficientul de variaţie are pentru cristalizorul continuu ideal valoarea 0,5. Creşterea valorii coeficientului de variaţie conferă produsului un aspect neomogen scăzând calităţile sale comerciale. Pe de altă parte creşterea exagerată a coeficientului de variaţie este o măsură a instabilităţii în funcţionarea cristalizorului.

**Rezultate şi discuţii**

Utilizarea metodei de simulare a proceselor prin *RNA* pentru cristalizarea $CaCO_3$ a pus în evidenţă capacitatea acestor structuri autoorganizate de a reproduce bine realitatea chiar şi în cazul unor fenomene complexe, greu de modelat prin utilizarea conceptelor teoretice fundamentale.

Funcţia obiectiv propusă, precum şi tehnica de optimizare utilizată, au permis evidenţierea unor soluţii optime, care confirmă posibilitatea de a realiza *DDP* cu caracteristici prestabilite prin fixarea unor valori adecvate ale parametrilor de lucru: temperatură, concentraţie, durată medie de staţionare.

Analiza datelor din tabelul 2 arată că pentru toate cazurile considerate (cu o singură excepţie, la $L_{mp} = 15$ μm) temperatura optimă corespunde valorii minime din intervalul de experimentare ($T = 30°C$). Aceasta relevă că, temperaturile scăzute asigură dispersii mici indiferent de dimensiunea medie impusă, procesul fiind deci mai selectiv în aceste condiţii de operare. Dacă se compară optimele locale puse în evidenţă de metodele Hooke-Jeeves (tabelul 1a) sau Powell (tabelul 1b) se remarcă faptul că valoarea cea mai mică a funcţiei obiectiv corespunde valorii minime a temperaturii optime determinată. Utilizarea în practică a unor temperaturi mai ridicate îşi are raţiunea în creşterea productivităţii procesului.

Variaţia valorilor optime ale concentraţiei şi duratei medii de staţionare (tabelul 2), odată cu impunerea unor dimensiuni medii mai mari are o tendinţă generală manifestată prin creşterea timpului de staţionare şi scăderea concentraţiei. În zona dimensiunilor medii cuprinse intre 21-25 μm, această tendinţă nu este atât de evidentă în special în ceea ce privesc valorile duratelor medii de staţionare.

Dacă se acceptă o eroare relativă de ordinul $10^{-4}$ în valoarea funcţiei obiectiv, atunci se poate considera că *DDP* are practic aceleaşi caracteristici în diferite "puncte" de operare (tabelul 2).Acesta este cazul dimensiunilor medii impuse de 21, 22, 25 μm. Aceasta poate fi datorat faptului că procesul evoluează similar în mai multe condiţii de operare, dar poate fi o urmare şi a abundenţei de date experimentale în acest domeniu de variaţie a dimensiunilor medii ale particulelor, utilizate de *RNA* în procesul de învăţare.

Coeficientul de variaţie are valori mici în condiţiile optime evidenţiate. Ele nu depăşesc valoarea 0,6, ceea ce confirmă desfăşurarea unui proces stabil în condiţiile de operare stabilite prin calculul de optimizare.

**Concluzii**

Metoda generală de optimizare a unui proces de cristalizare prin simularea cu ajutorul RNA poate fi o soluţie avantajoasă, cu bune rezultate, fără a necesita alte măsurători experimentale decât distribuţia dimensiunilor particulelor.

Rezultatele obţinute în această lucrare pot fi perfecţionate în următoarele direcţii:

- eliminarea erorilor de măsurare prin experimente repetate şi validarea datelor pe baza testelor statistice;
- simularea cu RNA ierarhizate;
- identificarea prin explorare exhaustivă a unor soluţii suboptimale favorabile în aplicaţiile practice.

**Bibliografie**


1.RANDOLPH,A.D. şi LARSON,M.A., Theory of particle process, Academic Press, New York, 1971
2. HULBURT,H. şi KATZ,S., Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p.555
3.GARSIDE,J. şi JANCIC,S.J., Chem. Eng. Sci., **33**, 1978, p.1623
4.FILIPESCU,L., MOCIOI,M., ISOPESCU, R. şi ZAHANAGIU,F., Comunicare la al XII Congres de Cristalizare Industrială, Varşovia, 1993
5. RUMELHART,D.E. şi McCLELLAND,J.L., Paralell Distributed Processing: Exploration in the Macrostructure of Cognition, MIT Pres, Cambrige, Mass., 1986
6. MAVROVOUNIOTIS,M.L. şi CHANG,S., Computers Chem. Engng., **16**, 1992,p. 347
7. HOOKE,R. şi JEEVES,T.A., Journ. ACM, **8**, 1962, p.212
8. POWELL,M.J.D., Computer Journ., **7**, 1964, p.155
9. LUUS,R. şi JAAKOLA, T.H., A.T. Ch. E. Journ., **18**, 1973, p. 760


Intrat în redacţie : 16 VIII 1993

GRIGORE BOZGA
IOSIF NAGY
CRISTIAN TSAKIRIS

# Reprezentarea matematică a reactoarelor cu deplasare totală în regim nestaţionar, prin modele linearizate

C.Z.: 66. 023

*The behaviour of an unsteady process in the neighbourhood of a steady state can be approximately represented by models obtained by linearization techniques.*

*One such procedure is applied in this work to describe a plug flow reactor. To solve the linearized model, the reactor is divided in a series of equally sized zones, on which the space dependent model parameters are replaced by averaged constant values.*

*The procedure is usable in mathematical representations dedicated to process control aims.*

Reactoarele cu deplasare, prezentând dependenţe ale variabilelor de stare în raport cu cel puţin o variabilă spaţială, fac parte din categoria proceselor cu parametri distribuiţi.

În studiile teoretice aferente proiectării şi operării acestor reactoare, în multe situaţii se utilizează modelul de circulaţie ideală (deplasare totală), ca urmare a avantajelor simplităţii formei matematice şi a preciziei satisfăcătoare a acestui model.

În regim nestaţionar, reactorul de deplasare totală (D) neizoterm, este descris print-un sistem de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, nelineare.

Soluţionarea acestor sisteme de ecuaţii, posibilă numai prin metode numerice, presupune un volum important de calcule, de cele mai multe ori incompatibile cu cerinţele aplicaţiilor de conducere. În astfel de aplicaţii, se utilizează de regulă modele matematice simplificate, ce reprezintă doar tendinţele dominante în dinamica procesului.

În această lucrarea se utilizează o procedură de reprezentare a reactorului D neizoterm în regim tranzitoriu printr-un model linearizat, asemănătoare celei propusă de către Bilous şi Amundson [1].

Pentru a îmbunătăţi calitatea soluţiilor modelului linearizat obţinut prin această procedură, în cele ce urmează volumul de reacţie este divizat în mai multe zone, de mărime egală, pe care parametrii dependenţi de poziţia axială se consideră constanţi.Valorile acestora se obţin printr-o mediere de tip integral pe fiecare zonă.

## Modelul matematic. Linearizarea modelului

În regim nestaţionar, presupunând presiunea de lucru constantă, reactorul este descris prin ecuaţiile de bilanţ al speciei chimice şi respectiv termic:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial (wC_A)}{\partial z} + v_{RA} = 0 \qquad (1)$$

Conf. dr.ing.GRIGORE BOZGA, ing.IOSIF NAGY, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. CRISTIAN TSAKIRIS, ZECASIN S.A. Bucureşti

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \frac{\partial(w\rho c_p T)}{\partial Z} = (-\Delta H_{RA})\, v_{RA} - \frac{4}{d_t} K_T (T - T_a) \tag{2}$$

cu condițiile inițiale și la limită:

$$\begin{aligned} t \le 0 \quad & C_A(Z,0) = C_{As}(Z)\ ; \quad T(Z,0) = T_s(Z)\ , \quad Z \in [0,1] \\ Z = 0 \quad & C_A(0,t) = C_{A0}(0,t)\ ; \quad T(0,t) = T_0(t)\ , \quad t \ge 0 \end{aligned} \tag{3}$$

În domenii de funcționare din vecinătatea unor profile de regim staționar $C_{As}(z)$ și $T_s(z)$, evoluțiile concentrațiilor și temperaturii pot fi aproximate prin variantele linearizate ale ecuațiilor (1) și (2). Acestea se pot obține prin dezvoltări în serii Taylor în jurul valorilor de regim staționar $C_{As}(z)$ și $T_s(z)$. Sistemul de ecuații diferențiale lineare astfel obținut, se poate soluționa prin metode, ce presupun un volum mult mai mic de calcule, comparativ cu sistemul inițial.

Procedura va fi ilustrată considerând că în reactor are loc o reacție singulară de ordinul I, reacție pentru care viteza de consumare a reactantului este dependentă numai de concentrația acestuia și de temperatură, $v_{RA} = k(T) \cdot C_A$.

Expresia neliniară a vitezei de reacție este aproximată prin linearizare, dezvoltând în serie Taylor în jurul valorilor staționare $C_{As}(z)$, $T_s(z)$:

$$v_{RA}(C_A, T) \cong v_{RA}(C_{As}, T_s) + \left.\frac{\partial v_{RA}}{\partial C_A}\right|_S (C_A - C_{As}) + \left.\frac{\partial v_{RA}}{\partial T}\right|_S (T - T_s) \tag{4}$$

Utilizând valori medii ale proprietăților fizice ale amestecului de reacție, constante în raport cu $Z$ și $t$, prin înlocuirea vitezei de reacție în ecuațiile (1) și (2) cu expresia (4), acestea pot fi aduse la forma:

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial \tau} = -k_s x - \frac{E}{RT_s^2} k_s C_{As} y \tag{5}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{(-\Delta H_{RA})}{\rho c_p} k_s x - \left[\frac{4K_T}{d_t \rho c_p} - \frac{(-\Delta H_{RA}) E k_s C_{As}}{\rho c_p R T_s^2}\right] y \tag{6}$$

în care: $\tau = Z/w$; $\quad x = C_A - C_{AS}$

$y = T - T_s$; $\quad k_s = k_0 \exp(-E/RT_s)$

Condițiile inițiale și la limită (3), devin:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad & x(\tau,0) = y(\tau,0) = 0\ , \quad \tau \in [0, \tau_f] \\ \tau = 0 \quad & x(0,t) = x_0(t)\ ; \quad y(0,t) = y_0(t)\ , \quad t \ge 0 \end{aligned}$$

Prin transformare în complex (Laplace) ecuațiile (5) și (6) devin:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial \tau} = -(s + k_s)\bar{X} - \frac{E k_s C_{As}}{RT_s^2} \bar{Y} \tag{7}$$

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial \tau} = \frac{(-\Delta H_{RA}) k_s}{\rho c_p} \bar{X} - \left[\frac{4K_T}{\rho c_p d_t} - \frac{(-\Delta H_{RA}) E k_s C_{As}}{\rho c_p R T_s^2} + s\right] \bar{Y} \tag{8}$$

sau în formă vectorială:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = AC \qquad A = -sI + N \tag{9}$$

în care:

$$C = \begin{pmatrix} \bar{X} \\ \bar{Y} \end{pmatrix} ; \qquad N = \begin{bmatrix} -k_s & -\dfrac{Ek_s C_{As}}{RT_s^2} \\ \dfrac{(-\Delta H_{RA}) k_s}{\rho c_p} & \dfrac{(-\Delta H_{RA}) Ek_s C_{As}}{\rho c_p RT_s^2} - \dfrac{4K_T}{\rho c_p d_t} \end{bmatrix}$$

$I$ - matricea unitate (2x2)

Matricea coeficienților $N$ din ecuația (9), este dependentă de coordonata $\tau$. Pentru soluționarea acestei ecuații, durata totală de staționare în reactor, $\tau_f$, este divizată în $n$ intervale egale, ce corespund la tot atâtea zone de lungime ale reactorului. Pe un astfel de interval, $i$, în ecuația (9) matricea $A$ este înlocuită cu o matrice constantă, $A_i$, obținută prin mediere:

$$A_i = \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau} A(\tau)\, dT \ , \qquad \Delta\tau = \tau_f / n \tag{10}$$

Soluția ecuației, astfel rezultată, este de forma:

$$\begin{aligned} C(\tau_i) &= \Phi(\tau_i - \tau_{i-1}) \cdot C(\tau_{i-1}), \qquad i = 1, n \\ C_\tau(0) &= (\overline{X_0}, \overline{Y_0}) \end{aligned} \tag{11}$$

în care:

$$\Phi(\tau_i - \tau_{i-1}) = \exp(\Delta\tau \cdot A_i) \ , \qquad i = 1, n$$

reprezintă matricea de tranziție a sistemului de ecuații (9).

Din (9) și (10), se obține:

$$A_i = -sI + (\Delta\tau)^{-1} \cdot N_i \ ; \qquad N_i = \begin{bmatrix} -K_i & -J_i \\ \Delta T_{ad} K_i & \Delta T_{ad} J_i - \dfrac{4K_T \tau_f}{\rho c_p d_t n} \end{bmatrix}$$

$$K_i = \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} k_s d\tau = -\int_{C_{As}(\tau_{i-1})}^{C_{As}(\tau_i)} (dC_{As})/C_{As} = \ln \frac{C_{As}(\tau_{i-1})}{C_{As}(\tau_i)}$$

$$J_i = \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{k_s C_{As} E}{RT_s^2} d\tau \tag{12}$$

Matricea de tranziție se poate aduce la forma:

$$\Phi(\tau_i - \tau_{i-1}) = \exp(-s \cdot \Delta\tau \cdot I) \cdot \exp(N_i) \tag{13}$$

în care:

$$\exp(-s \cdot \Delta\tau \cdot I) = \begin{bmatrix} e^{-s\Delta\tau} & 0 \\ 0 & e^{-s\Delta\tau} \end{bmatrix} \; ; \quad \exp(N_i) = B_i = \begin{bmatrix} b_{11}^{(i)} & b_{12}^{(i)} \\ b_{21}^{(i)} & b_{22}^{(i)} \end{bmatrix}$$

Pentru calculul matricei $B_i$, se utilizează formula [2]:

$$B_i = I + \sum_{m=1}^{\infty} (N_i^m / (m!)) \tag{14}$$

Din (11) și (13), se obține soluția în domeniul timp:

$$\begin{aligned} x(\tau_i, t) &= b_{11}^{(i)} x(\tau_{i-1}, t-\Delta\tau) + b_{12}^{(i)} y(\tau_{i-1}, t-\Delta\tau) \\ y(\tau_i, t) &= b_{21}^{(i)} x(\tau_{i-1}, t-\Delta\tau) + b_{22}^{(i)} y(\tau_{i-1}, t-\Delta\tau) \end{aligned} \tag{15}$$

$$x(\tau, t) = y(\tau, t) = 0 \quad \text{pentru} \quad t \le 0 \; , \quad \tau > 0$$

$$x(0, t) = x_0(t) \; ; \qquad y(0, t) = y_0(t)$$

Pentru aplicarea acestei metode s-a elaborat un program de calcul al elementelor matricelor $N_i$ și $B_i$ pe fiecare din zonele în care este divizat reactorul și de evaluare a abaterilor $x$ și $y$ la ieșirea din fiecare zonă, utilizând relațiile (15).

Metoda descrisă prezintă caracteristici asemănătoare aproximării reactoarelor cu deplasare prin serii de zone cu amestecare perfectă și este ilustrată în aplicația numerică următoare.

*Aplicație numerică.* Se consideră un sistem de reacție caracterizat prin următoarele valori ale parametrilor constructivi și operare:

$$\tau_f = \frac{L}{w} = 45,5\text{s} \; ; \qquad \frac{4K_T}{\rho c_p d_t} = 0,2\text{s}^{-1} \; ; \qquad k_0 = 3,94 \cdot 10^{12}\text{s}^{-1}$$

$$E = 225000 \text{ cal/mol} \; ; \qquad \frac{(-\Delta H_{RA})}{\rho c_p} = \Delta T_{ad} = 7300 \frac{\text{m}^3\text{K}}{\text{kmol}}$$

$$C_{A0} = 0,2 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \; ; \qquad T_0 = 340\text{K} \; ; \qquad T_s = 335\text{K}$$

Cu aceste caracteristici ale reactorului, utilizând modelul nelinear, se obțin profilele de regim staționar $C_{As}(z)$, $T_s(z)$, în jurul cărora se efectuează linearizarea.

Efectuând modificări de tip treaptă ale mărimilor de intrare, răspunsul reactorului $D$ obținut din ecuațiile (15) este tot o treaptă întârziată cu un interval de timp egal cu durata de staționare, de amplitudine diferită. După un interval de timp egal cu durata de staționare, noile valori de regim staționar sunt stabilizate pe toată lungimea reactorului.

La o modificare de tip treaptă a concentrației de alimentare de la valoarea $C_{Ao}$ la valoarea $C'_{A0}$ = 0,021 kmoli/m$^3$ (creștere de 5%) aplicând procedura propusă, se obțin valorile concentrației și temperaturii la ieșirea din reactor, prezentate în tabelul 1 (comparativ cu cele exacte obținute prin soluționarea modelului nelinear).

În același tabel este prezentat, de asemenea, efectul creșterii numărului de zone, în care este divizat reactorul asupra calității rezultatelor. Cum era de așteptat, crescând numărul de zone, calitatea rezultatelor se îmbunătățește.

Aceleași rezultate sunt prezentate în tabelul 2, pentru o altă valoare a parametrului termic al sistemului de reacție, $\Delta T_{ad} = 6000 \frac{m^3 K}{kmol}$ (restul condițiilor fiind păstrate aceleași).

Rezultatele obținute prin utilizarea modelului linear sunt mult mai apropiate de cele exacte (obținute prin integrarea modelului nelinear) ca urmare a unei exotermicități mai reduse a reacției și în consecință a unor evoluții ale temperaturii și concentrației în limite mai restrânse.

**Tabelul 1**

EFECTUL CREȘTERII CONCENTRAȚIEI DE ALIMENTARE CU 5%( $\Delta T_{ad} = 7300 \frac{m^3 K}{kmol}$ )

| Nr. de zone / Mărimea | $n = 1$ | $n = 5$ | $n = 10$ | $n = 20$ | $n = 50$ | Valori corecte (obținute prin integrarea modelului nelinear) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C'_{As}$ (L), $\frac{kmol}{m^3}$ | $0,9025 \cdot 10^{-2}$ | $0,8907 \cdot 10^{-2}$ | $0,8885 \cdot 10^{-2}$ | $0,8879 \cdot 10^{-2}$ | $0,8877 \cdot 10^{-2}$ | $0,8756 \cdot 10^{-2}$ |
| $T'_s$ (L), K | 342,04 | 341,56 | 341,55 | 341,55 | 341,55 | 341,76 |

**Tabelul 2**

EFECTUL CREȘTERII CU 5% A CONCENTRAȚIEI DE ALIMENTARE ( $\Delta T_{ad} = 6000 \frac{m^3 K}{kmol}$ )

| Nr. de zone / Mărimea | $n = 1$ | $n = 5$ | $n = 10$ | Valori exacte (din modelul nelinear) |
|---|---|---|---|---|
| $C'_{As}$ (L), $\frac{kmol}{m^3}$ | 0,01164 | 0,01164 | 0,01163 | 0,01161 |
| $T'_s$ (L), K | 340,1 | 339,95 | 339,95 | 340 |

## Concluzii

Reactorul *D* neizoterm, poate fi reprezentat cu o precizie suficientă aplicațiilor de conducere, utilizând modele rezultate prin linearizarea ecuațiilor de bilanț în jurul profilelor de regim staționar.

Procedura reprezentată în lucrare este ilustrată pentru un reactor *D* izobar cu reacție singulară. Modul de lucru este același și în cazurile mai complexe în care crește numărul ecuațiilor de bilanț molar.

Calitatea rezultatelor obținute este dependentă atât de numărul de zone, în care este divizat volumul reactorului, cât și de caracteristicile sistemului de reacție.

## Notații

$C_A$ -concentrația reactantului de referință;
$V_{RA}$ - viteza de transformare chimică a lui *A*;
$T, T_a$ - temperatura amestecului de reacție și respectiv a agentului termic;
$\rho, C_p$ - densitatea și respectiv căldura specifică ale amestecului de reacție;
$w$ - viteza de curgere a amestecului de reacție;
$(-\Delta H_{RA})$ - entalpia de reacție;
$K_T$ - coeficient global de transfer termic;
$d_t$ - diametrul reactorului;
$E$ - energia de activare a reacției;
$x, y$ - abateri ale concentrației și temperaturii de la valorile de regim staționar;
$\overline{X}, \overline{Y}$ - transformatele Laplace ale variabilelor $x$ și $y$;
$\tau_f = L/w$ - durata de staționare în reactor;
$n$ - numărul de zone în care a fost divizat volumul de reacție;
$\Delta\tau = \tau_f/n$ - mărimea unei zone;
$z$ - coordonata axială a reactorului;
$t$ - timpul.

## Indici

$\emptyset$ - referitor la valorile de alimentare în reactor;
$s$ - semnifică valori de regim staționar.

## Bibliografie

1.DOUGLAS,I.M., Process Dynamics and Control, I, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972
2. FOULARD,C., GENTIL, S. și SANDAZ,J.P., Commande et Regulation par Calculateur Numérique, Ed. Eyrolles, Paris, 1977

Intrat în redacție : 3 VIII 1993

PAUL VASILESCU

# Hidrodinamica filmelor lichide în zona de intrare

C.Z.: 532. 5

*This paper presents the theoretical and experimental stage of the works concerning the hydrodynamics of the entrance zone for the freely formed, i.e. without distributor, gravitational liquid films, flowing on the vertical tubes outside surface.*

*The theoretical equation was experimentally checked and can be used to calculate the liquid film entrance zone length, for a given liquid flowrate, required to estimate the working zone, with waves and turbulence, for a given liquid film length.*

Studiile efectuate asupra proceselor de transfer în filme lichide au permis aplicarea acestora în numeroase domenii ale ingineriei și tehnologiei chimice, realizarea unor operații și reacții chimice specifice, de eficiență ridicată. Fenomenele de transfer în filme lichide prezintă interes atât din punct de vedere teoretic, cât și al cercetării experimentale, numeroasele studii elaborate au reliefat complexitatea fenomenelor, influența diverșilor factori, ce determină intensitatea lor, dar, în același timp și diversitatea soluțiilor și modalităților de rezolvare practică, ceea ce limitează domeniul de valabilitate a rezultatelor obținute.

În acest domeniu o contribuție deosebită, atât teoretică, cât și practică, a adus și școala românească de inginerie chimică, fondată și dezvoltată de academician profesor Emilian A. Bratu [1-13].

În aplicațiile industriale ale filmelor lichide gravitaționale se utilizează regimul de curgere laminar cu valori sau/și turbulent. În aceste cazuri de curgere s-a constatat existența, în lungul filmelor, a mai multor zone cu variație distinctivă a parametrilor hidrodinamici și anume:

- zona de intrare, inițială, a filmului, în curgere laminară netedă, fără valuri, de grosime uniform descrescătoare;
- zona de formare a valurilor, în curgere tranzitorie, de grosime uniform ușor crescătoare;
- zonă de curgere laminară cu valuri complet dezvoltate sau turbulentă, zona propriu-zisă, utilă a filmului;
- zona de evacuare, în care valurile se amortizează și grosimea filmului devine uniform descrescătoare.

Importanța zonei de intrare, de variație a grosimii filmului și deci a vitezei în film, este că în multe aplicații de transfer de masă și de căldură a curgerii în film, lungimea filmului este așa de mică încât valurile nu pot apărea în film și profilul de viteză nu devine complet dezvoltat.

Wilkes și Neddermann [14] au măsurat profilul de viteză în zona de intrare a unei coloane cu pereți udați, constatând că profilul de viteză devine semiparabolic, caracteristic curgerii cu suprafață liberă a lichidului, la o distanță de 0,7cm de la formarea filmului.

Cerro și Whitaker[15] au arătat că în cazul filmelor lichide gravitaționale curgerea este dezvoltată la o scurtă distanță de la distribuitorul filmului, format din plăci paralele. Rezultatele lor teoretice și experimentale au arătat că la o distanță, exprimată adimensional, de aproximativ $x/b \infty.Re=0,1$, curgerea este complet dezvoltată.

Conf.dr.ing. PAUL VASILESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

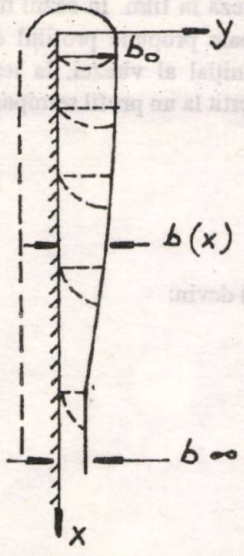



Fig.1.Modelul fizic al curgerii filmului de lichid în zona de intrare

Ault şi Sandall [16] au studiat curgerea în zona de intrare a filmului de lichid gravitaţional, format cu ajutorul unei fante plate, utilizând metoda diferenţelor finite. Rezultatele obţinute au relevat că distanţa necesară pentru ca viteza de la suprafaţa filmului să atingă 95% din valoarea finală este de aproximativ 20 de ori grosimea filmului şi creşte cu valoarea numărului Reynolds.

Se constată că rezultatele obţinute nu sunt unitare, aceasta datorându-se în principal tipului de distribuitor al filmului utilizat. Distribuitoarele de film utilizate au fost astfel alese, în funcţie şi de modul de curgere a filmului, pe placă sau pereţi cilindrici, încât să fie cunoscută şi constantă valoarea iniţială a grosimii filmului.

În această lucrare s-a studiat, atât teoretic, cât şi experimental, curgerea filmului lichid în zona de intrare în scopul determinării lungimii acesteia. Filmul de lichid curge gravitaţional, vertical, pe exteriorul suprafeţei cilindrice, formându-se liber, fără distribuitor, grosimea iniţială a acestuia, $b_0$, fiind variabilă în funcţie de debitul de lichid, $L_v$, respectiv de valoarea numărului Reynolds, *Re*.

**Aspecte teoretice**

Modelul fizic considerat pentru un film lichid gravitaţional format liber, fără distribuitor, şi curgând în lungul unui cilindru (tub, ţeavă) vertical, pe suprafaţa exterioară este ilustrat în figura 1.

În condiţiile instalaţiei experimentale şi a domeniului de operare utilizat, s-a constatat că între valorile calculate pentru parametri hidrodinamici caracteristici filmului, în cazul curgerii pe suprafaţă plană, şi în cazul curgerii pe suprafaţă cilindrică, este o abatere de circa 1%. Această abatere nesemnificativă, datorată faptului că grosimea locală a filmului este mult mai mică decât raza exterioară a tubului (ţevii), justifică utilizarea în tratarea teoretică a ecuaţiilor pentru curgerea bidimensională în coordonate plane.

Se presupune curgerea laminară, suprafaţa filmului este lipsită de valuri şi efortul unitar tangenţial la interfaţa lichid-gaz stagnant adiacent este neglijabil.

Ecuaţiile de curgere, având condiţiile limită ce guvernează acest tip de curgere, şi ecuaţia de continuitate se pot scrie:

$$u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + g \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{2}$$

Ecuaţia (1) este integrată în raport cu *y* pe grosimea filmului $b(x)$, componenta vitezei $v(x,y)$ fiind nulă, datorită constantei debitului de lichid şi ecuaţiei de continuitate:

$$\int_0^{b(x)} u(x;y)\,dx = \Gamma_v = \text{const} \tag{3}$$

În acest caz ecuaţia integrală de impuls se obţine sub forma :

$$\frac{d}{dx}\left[\int_0^{b(x)} u^2(x;y)\,dy\right] = \frac{\tau_w}{\rho} + gb(x) \tag{4}$$

în care $\tau_w$ este efortul unitar tangenţial la perete ($y$=0). Pentru a rezolva ecuaţia (4) pentru grosimea

filmului $b(x)$ în zona de intrare este necesar să se propună profilul de viteză în film. În cazul modelului fizic considerat, atât pentru filmul de lichid accelerat sau frânat, se poate propune profilul de viteză semiparabolic dedus de Nusselt. Se anticipează că profilul parabolic inițial al vitezei, la ieșirea din interiorul țevii și deci la intrarea în zona de intrare, este foarte repede convertit la un profil semiparabolic și rămâne astfel în tot domeniul curgerii [17].

Cu aceste considerații s-a utilizat un profil de viteză de forma:

$$u(x;y) = u_s(x)\sin\left[\frac{\pi y}{2b(x)}\right] \tag{5}$$

Atunci, integrala și efortul unitar tangențial la perete din ecuația (4) devin:

$$\int_0^{b(x)} u^2(x;y)\,dy = \frac{\pi^2\Gamma_v^2}{8}\frac{1}{b(x)} \tag{6a}$$

$$\tau_w = -\eta\left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_{y=0} = -\eta\frac{\pi^2\Gamma_v}{4b^2(x)} \tag{6b}$$

Înlocuind ecuațiile (6) în ecuația (4) și notând $b(x)$ cu $b$ se obține:

$$\frac{db}{dx} = \frac{\pi^2\upsilon\Gamma_v}{4g}\frac{8g}{\pi^2\Gamma_v^2} - \frac{8g}{\pi^2\Gamma_v^2}b^3 \tag{7}$$

și notându-se :

$$\frac{8}{\pi^2\Gamma_v^2} = a \quad \text{și} \quad \frac{\pi^2\upsilon\Gamma_v}{4g} = c^3 \tag{8}$$

ecuația (7) devine:

$$\frac{db}{dx} = a(c^3 - b^3) \tag{9}$$

sau scrisă sub forma:

$$a\,dx = \frac{db}{c^3 - b^3} \tag{10}$$

reprezintă ecuația diferențială pentru determinarea grosimii filmului în lungul direcției de curgere în zona de intrare.

Integrarea ecuației (10) se efectuează în următoarele limite:

$$a\int_0^x dx = \int_{b_0}^{b}\frac{db}{(c^3 - b^3)} \tag{11}$$

Prin integrare rezultă ecuația, ce permite calculul lungimii zonei de intrare pentru un debit de lichid dat:

$$x = \frac{1}{6ac^2}\left[\ln\frac{(c^2+bc+b^2)}{(c-b)^2} + 2\sqrt{3}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{2b+c}{\sqrt{3}c}\right) - \ln\frac{(c^2+b_0c+b_0^2)}{(c-b_0)^2} - 2\sqrt{3}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{2b_0+c}{\sqrt{3}c}\right)\right] \tag{12}$$

Grosimea minimă, $b_\infty$, ce caracterizează ieşirea din zona de intrare se obţine cu uşurinţă din ecuaţia (11) ştiind că:

$\frac{db}{dx} \to 0$ la $X \to \infty$ (la intrarea în zona de lucru când profilul de viteză este complet dezvoltat) şi atunci:

$$a(c^3 - b^3) = \frac{db}{dx}; \qquad a(c^3 - b_\infty) = 0; \qquad c^3 = b_\infty^3$$

obţinându-se:

$$b_\infty = c = (c^3)^{1/3} = \left(\frac{\pi^2 \upsilon \Gamma_v}{4g}\right)^{1/3} \tag{13}$$

ecuaţie care, faţă de cea obţinută de Nusselt [18],:

$$b_{\infty,N} = \left[\frac{3\upsilon\Gamma_v}{g}\right]^{1/3} \tag{14}$$

prezintă o abatere:

$$b_\infty = \left(\frac{3\lambda^2 \upsilon \Gamma_v}{3 \cdot 4g}\right)^{1/3} = \left(\frac{\lambda^2}{3 \cdot 4}\right)^{1/3} b_{\infty,N} = 0,937 b_{\infty,N} \tag{15}$$

de aproximativ 6%, ceea ce atestă o confirmare a profilului de viteză propus.

În această analiză s-a urmărit să se determine lungimea hidrodinamică a zonei de intrare, $x_i$ cu ajutorul valorii raportului dintre grosimea locală a filmului şi valoarea sa limită, corespunzătoare ieşirii din zonă:

$$B = \frac{b(x)}{b_\infty} \tag{16}$$

Prin reprezentarea adimensională a grosimii locale a filmului în zona de intrare, influenţa abaterii grosimii de la valoarea sa exactă va fi diminuată în calculul lungimii zonei de intrare.

În acest scop este comod ca ecuaţia (12) să se scrie în forma adimensională astfel:

$$X_{Re} = \frac{1}{12}[f(B) - f(B_0)] \tag{17}$$

în care s-au definit:

$$f(B) = \ln\frac{(1+B+B^2)}{(1-B^2)} + 2\sqrt{3}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{1+2B}{\sqrt{3}}\right) \tag{18a}$$

$$f(B_0) = \ln\frac{(1+B_0+B_0^2)}{(1-B_0^2)} + 2\sqrt{3}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{1+2B_0}{\sqrt{3}}\right) \tag{18b}$$

$$B_0 = \frac{b_0}{b_\infty} \tag{18c}$$

$$X_{Re} = \frac{1}{Re}\frac{x_i}{b_\infty} \tag{18d}$$

$$Re = \frac{\Gamma_v}{\upsilon} \tag{18e}$$

și $X_{Re}$ reprezintă coordonata axială adimensională.

Lungimea hidrodinamică a zonei de intrare, $x \equiv x_i$, a fost definită ca distanța la care valoarea locală a grosimii filmului, $b(x)$ sau $b$, este diferită cu 1-2% de valoarea limită, minimă, a filmului, $b_\infty$.

Cu această considerație, lungimea zonei de intrare este fixată la varierea cu 1-2% de la valoarea limită $B=1$, care este atinsă la $x \to \infty$ și care poate fi calculată cu ușurință cu ecuația (17) pentru o valoare dată a lui $b_0$, deci implicit a debitului de lichid.

Raportul $B_0$ este singurul parametru independent, ce afectează mărimea zonei hidrodinamice de intrare pentru o valoare dată a lui $B$. Un film lichid accelerat trebuie să satisfacă condiția $B_0>B>1$, deoarece $b_0>b(x)>b_\infty$, în timp ce în cazul unui film lichid frânat $B<1$.

Pentru cazul limită $B_0 \to 1$ rezultă $B \to 1$ și ecuația (17) confirmă că $X_{Re}=0$

**Instalația experimentală**

Aparatul pelicular, redat în figura 2, pentru studiul hidrodinamicii filmului lichid vertical gravitațional este format dintr-un tub exterior (*1*), confecționat din plexiglas și o țeavă centrală metalică (*2*), confecționată din cupru, pe exteriorul căreia curge filmul de lichid.

Lichidul (apa), dintr-un vas de nivel constant și la un debit constant măsurat cu ajutorul unui rotametru, este alimentat în aparat pe la partea inferioară în interiorul țevii centrale (*2*) prin racordul (*14*), filmul formându-se liber la partea superioară, prin deversarea lichidului din interiorul țevii, curgând gravitațional pe exteriorul țevii centrale.

Lichidul este evacuat din aparat cu ajutorul vasului de nivel constant (*11*), rigidizat de aparat, și apoi trimis la canal prin racordul (*15*).

Pentru a verticaliza țeava centrală, pe care se formează filmul de lichid și a da posibilitatea glisării pe verticală și în sens giratoriu a tubului exterior (*1*), s-a prevăzut țeava (*3*), confecționată din oțel inoxidabil, la capătul superior rigidizată cu inelul (*6*) de suportul metalic (*16*), iar la partea inferioară având fixată bara de legătură-rigidizare(*4*), confecționată din alamă.Bara (*4*) este de asemenea fixată și în interiorul țevii centrale (*2*), prevăzându-se orificii de admisie a lichidului și o zonă de calmare a acestuia înainte de formarea filmului.

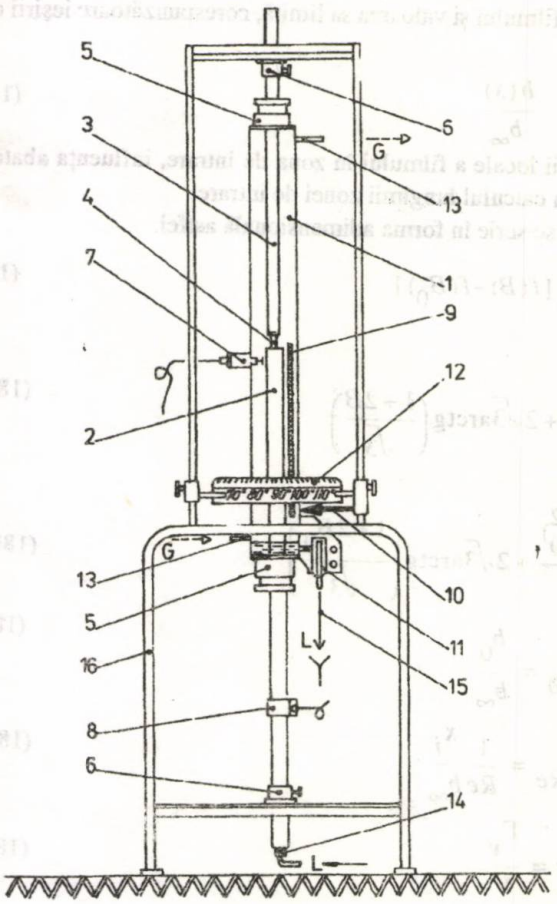



Fig.2. Aparat pelicular experimental:
*1* - tub exterior; *2* - țeavă centrală, interioară;
*3* - țeavă de rigidizare; *4* - bară fretată de rigidizare;
*5* - incintă presetupică de glisare; *6* - inel de rigidizare;
*7* - port condensator (armătură mobilă);
*8* - bară armătură fixă condensator;
*9* - indicator milimetric; *10* - reper indicator;
*11* - vas de nivel constant (preaplin);
*12* - disc transversal; *13* - racord alimentare și evacuare gaz;
*14* - racord alimentare lichid;
*15* - racord evacuare lichid; *16* - suport metalic.

Tubul exterior (*1*), ce reprezintă o cameră de absorbţie pentru studiul transferului de masă în filme lichide, pentru a glisa pe verticală şi-n jurul ţevii centrale, a fost prevăzută la capete cu incinte presetupice de glisare(*5*), confecţionate din PVC. Pe tubul exterior (*1*) s-au prevăzut racordurile de alimentare şi evacuare (*13*) ale gazului şi un dispozitiv portcondensator (*7*), format dintr-un racord de PVC rigid pe tubul exterior, un sistem de etanşare tip presetupă, care permite glisarea unei tije metalice străbătută de un fir conductor izolat, de care se află sudată (rigidizată) plăcuţa condensatorului, confecţionată din cupru şi de dimensiuni 2x2mm.

Poziţia armăturii mobile (*7*) a condensatorului, armătura fixă fiind constituită din ţeava centrală prevăzută cu borna (*8*), poate fi localizată pe înălţimea filmului la indicatorul milimetric (*9*) şi transversal pe discul (*12*) cu ajutorul reperului indicator (*10*).

Din numeroasele metode şi dispozitive de măsurare a grosimii filmului lichid [19] s-a utilizat dispozitivul bazat pe metoda capacitativă de măsurare a mărimilor neeelectrice, ca urmare a varierii constantei dielectrice a mediului dintre armăturile condensatorului, deoarece prezintă următoarele avantaje: precizie ridicată şi o variaţie liniară a mărimii de ieşire; capacitatea electrică, faţă de mărimea de intrare; grosimea filmului lichid. Schema bloc şi descrierea metodei este prezentată în lucrarea [20].

**Rezultate şi discuţii**

În experimentările efectuate pentru determinarea grosimii filmului şi a lungimii zonei de intrare s-a utilizat ca lichid apa, la temperatura constantă de 18°C, într-un domeniu al debitului de lichid cuprins între valorile 3-100 l/h, ceea ce corespunde unui regim de curgere caracterizat de domeniul valoric al numărului Reynolds cuprins între 5-350, domeniu des întâlnit în utilajele industriale. Aparatul a permis obţinerea unui film de lichid de lungime variabilă, cuprinsă între 0,2m şi 1,2m, de grosime mai mică de 1mm. Cu ajutorul traductorului capacitiv, armătura mobilă (7), s-a măsurat grosimea filmului de la formarea sa, din 2 în 2mm, pe direcţia $x$, lungimea sa, pe diferite generatoare, ca urmare a posibilităţii rotirii tubului exterior (1) pe care este rigidizat portcondensatorul (7). Lungimea zonei de intrare, $x_i$ a fost stabilită pentru distanţa $x$ de la formarea filmului la care grosimea locală a filmului a variat cu 1% faţă de valoarea măsurată anterior, considerându-se că s-a atins grosimea minimă.

În figura 3 s-a reprezentat variaţia grosimii adimensionale a filmului de lichid, $B(x)$, măsurată experimental şi calculată cu ecuaţia(17) dedusă teoretic, în funcţie de distanţa axială adimensională în zona de intrare, $X_{Re}$, pentru trei debite de lichid, corespunzătoare regimului de curgere laminar cu valuri şi turbulent, de interes practic industrial.

Se constată o bună concordanţă, eroarea între valorile experimentale şi cele calculate fiind sub 2%, ceea ce confirmă valabilitatea modelului fizic adoptat şi un grad ridicat de încredere pentru ecuaţia teoretică (17).

În figura 4 s-a reprezentat variaţia lungimii zonei de intrare, $x_i$, determinată experimental şi calculată cu ecuaţia (17), cu numărul Reynolds, Re, deci implicit în funcţie de debitul de lichid şi geometria suprafeţei pe care curge filmul, observându-se o bună concordanţă, ceea ce conferă ecuaţiei (17) un caracter aplicativ de calcul.

Se constată o tendinţă de aplatizare a curbei pentru domeniul $Re \geq 400$, caracteristic curgerii în regim turbulent complet dezvoltat.

Din prelucrarea datelor experimentale s-a obţinut o expresie de corelare a grosimii iniţiale a filmului, $b_0$, în funcţie de debitul de lichid şi geometria suprafeţei pe care curge filmul exprimate prin numărul Reynolds, de forma:

$$B_0 = 5Re^{-1/4} \tag{19}$$

sau

$$b_0 = b_\infty Re^{-1/4} \tag{20}$$

în care $b_\infty$ este calculat cu ecuaţia (13), abaterea medie faţă de grosimea măsurată experimental fiind de 3%.

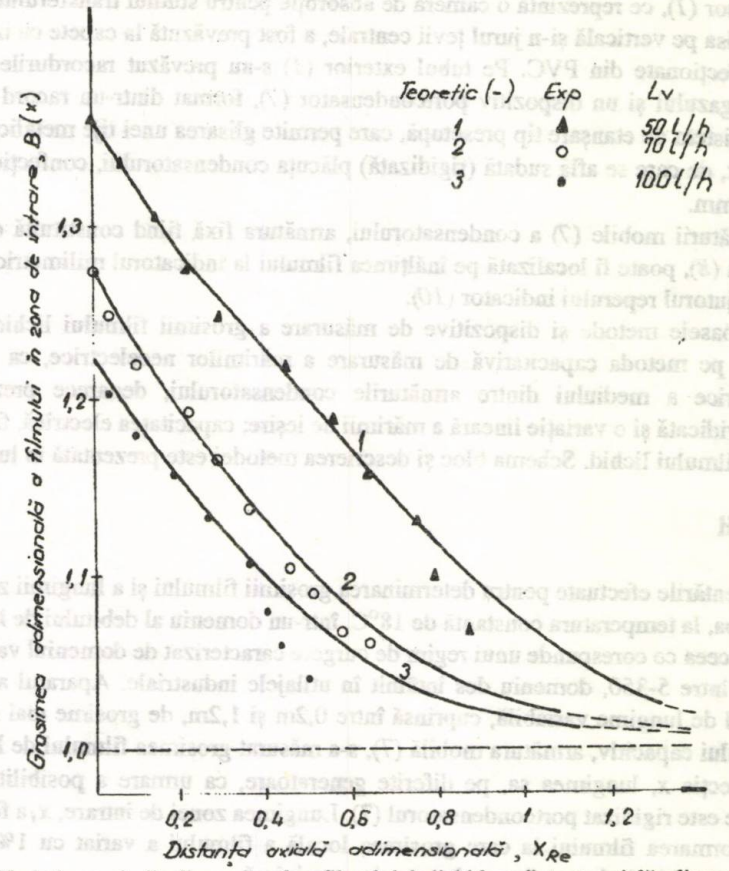



Fig.3. Variația grosimii adimensionale a filmului de lichid cu distanța axială adimensională în zona de intrare

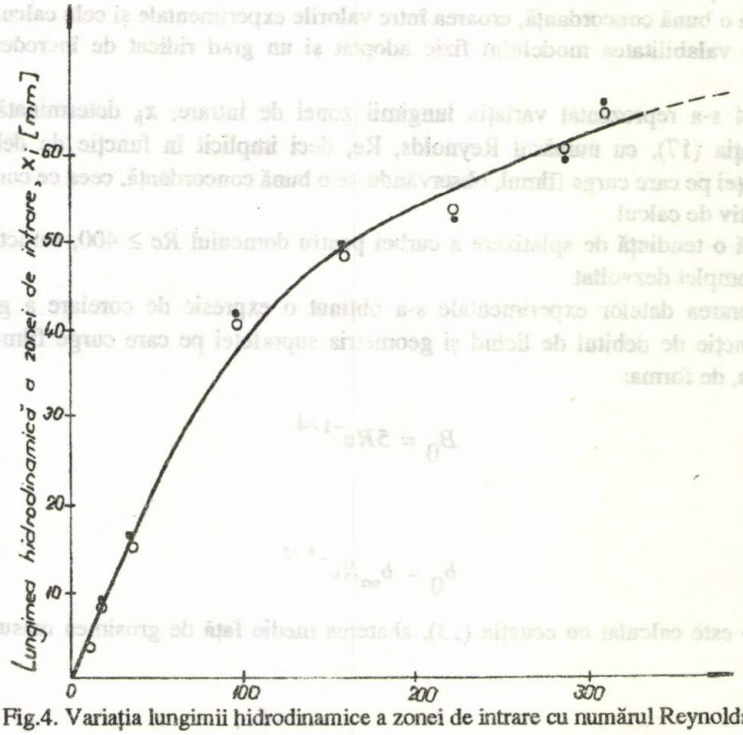



Fig.4. Variația lungimii hidrodinamice a zonei de intrare cu numărul Reynolds

## Concluzii

Studiul teoretic şi experimental privind zona de intrare a filmelor lichide verticale gravitaţionale, formate liber (fără distribuitor) şi curgând pe suprafaţa exterioară a ţevilor, permite afirmarea următoarelor concluzii:

- ecuaţia (17), dedusă teoretic şi verificată experimental, se poate utiliza pentru calculul lungimii hidrodinamice a zonei de intrare pentru diverse valori ale debitului de lichid, determinând în prealabil grosimea iniţială a filmului, $b_0$, cu ajutorul ecuaţiei (20);

- valorile obţinute cu ecuaţia (17) pentru lungimea zonei de intrare, cu abatere de 2% faţă de cele experimentale, sunt în bună concordanţă cu rezultatele obţinute de alţi autori [14-16], chiar dacă acestea au fost obţinute pentru alte modalităţi de formare a filmului şi suprafeţe suport de curgere a filmului;

- calculul analitic al lungimii zonei de intrare permite aprecierea începerii zonei de curgere laminară cu valuri, deci a lungimii zonei de lucru, utilă transferului de masă în care valurile sunt dezvoltate, pentru o lungime de film dorită, impusă.

## Notaţii

$b, b(x)$ - grosimea locală a filmului de lichid,L;
$b_0$ - grosimea iniţială a filmului de lichid,L;
$b_\infty$ - grosimea minimă a filmului de lichid, ecuaţia (13),L;
$b_\infty, N$-grosimea minimă a filmului de lichid calculată cu ecuaţia Nusselt, ecuaţia (14), L;
$B$ - grosimea locală adimensională a filmului de lichid, ecuaţia (16);
$B_0$ - grosimea iniţială adimensională a filmului de lichid, ecuaţia (18 c);
$f(B)$, $f(B_0)$ - funcţii adimensionale, ecuaţia (18 a) şi (18 b);
$g$ - acceleraţia gravitaţională, $LT^{-2}$;
$L_v$ - debitul volumetric de lichid, $L^3T^{-1}$;
Re - numărul Reynolds, ecuaţia (18 e);
$u$ - viteza de curgere a lichidului în film pe direcţia $x$, $LT^{-1}$;
$u_s$ - viteza medie la suprafaţa filmului de lichid, $LT^{-1}$;
v - viteza de curgere a lichidului în film pe direcţia $y$, $LT^{-1}$;
$x$ - coordonata logaritmică, axială, de curgere a filmului de lichid;
$x_i$ - lungimea zonei de intrare, L;
$X_{Re}$ - coordonata axială adimensională, ecuaţia (18 d);
$y$ - coordonata laterală, perpendiculară pe suprafaţa filmului de lichid;
$\Gamma_v$ - debitul volumetric de lichid pe perimetrul udat de film, $L^2T^{-1}$;
$\eta$ - viscozitatea dinamică a lichidului, $ML^{-1}T^{-1}$;
$\upsilon$ - viscozitatea cinematică a lichidului, $L^2T^{-1}$;
$\rho$ - densitatea lichidului, $ML^{-3}$;
$\tau_w$ - efortul unitar tangenţial la perete, $ML^{-1}T^{-2}$

## Bibliografie


1. TUDOSE,R.Z.: Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1964
2. BRATU,Em.A. şi TUDOSE,R.Z., Rev.Roum.Chimie,11, 1966, p.607
3. IBĂNESCU,I. şi TUDOSE,R.Z., Rev.Chim. (Bucureşti), **23**, nr.5, 1972, p.289
4. RUCKENSTEIN,F. şi BERBENTE,C., CES, **20**, 1965, p.795
5. RUCKENSTEIN,F., CES, **23**, 1968, p.363
6. RUCKENSTEIN,F. şi BERBENTE,C.,Int.J.Heat Mass Transfer, **11**, 1968, p.743
7. MUNTEAN,O., Teză de doctorat, Intitutul Politehnic Bucureşti, 1981
8. MUNTEAN,O. şi BERBENTE,C.:Bul.Inst.Politehnic Buc., seria chimie - metalurgie, XLIII, 4, 1981, p.113
9. MUNTEAN,O. şi BRATU,Em.A., Rev.Chim.(Bucureşti), **35**, nr.9, 1984, p.817
10. FLOAREA,O. şi VASILESCU,P., Rev.Chim.(Bucureşti), **22**, nr.9,1971, p.363
11. JINESCU,G., JINESCU,V.V. şi VASILESCU,P.:The 8-th Intern. Congress CHISA, Praha, 1984
12. FLOAREA,O., VASILESCU,P. şi NICOLAU,D.V., Moddeling, Simulation and Control, B, **11**, nr.11, 1987, p.1
13.FLOAREA,O., VASILESCU,P. şi NICOLAU,D.V., The 10-th Intern. Congress CHISA, Praha, 1990
14. WILKES,J.O. şi NEDDERMANN,R.M., CES, **17**, 1962, p.177
15. CERRO,R.L. şi WHITAKER,S.,CES, **26**, 1971, p.785
16. AULT,W.J. şi SANDALL,C.O., The Canad.J.Chem.Engang, **50**, nr.3, 1972, p.318
17. ATKINSON,B. şi McKEE,R.L., CFS, **19**, 1964, p.457
18. BIRD,R.B.,STEWART,W.F. şi LIGHTFOOT,E.N., Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960
19. VASILESCU,P. şi BĂDICA,D., Rev.Chim.(Bucureşti), **37**, nr.10, 1986, p.889
20. VASILESCU,P.,Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1985

CONSTANTIN C. TACĂ
COSMIN V. JINESCU
OVIDIU MUNTEAN

# Puterea necesară amestecării fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice

C.Z.: 66. 096. 5

*The paper presents an experimental study of the power necessary for the non - Newtonian fluids mixing using various mixer types located in spherical tanks. The advantage of using the spherical tanks is rendered evident, proposing an empirical calculation method for the necessary mixing power.*

În ultimii ani recipientele sferice sunt folosite din ce în ce mai mult, în domenii foarte diferite, datorită avantajelor considerabile pe care le prezintă faţă de recipientele cilindrice[1+ 3].

În ceea ce priveşte recipientele sferice cu dispozitive de amestecare, se poate spune că acestea acoperă, practic, toate cazurile de prelucrare a lichidelor, pastelor sau pulberilor, oricare ar fi proprietăţile lor fizice, acceptându-se şi viscozităţi foarte înalte.

Astfel, recipientele sferice cu dispozitive de amestecare, pot fi utilizate cu rezultate bune pentru realizarea reacţiilor chimice la orice temperatură, sub vid sau sub presiune, pentru realizarea emulsiilor şi suspensiilor, pentru dispersia gazelor în lichide, ca şi pentru prelucrarea pulberilor (amestecare, umezire, uscare, granulare, dezintegrare).

În acelaşi timp, un reactor sferic cu o funcţie foarte specializată, poate, prin schimbarea amestecătorului şi/sau variaţia turaţiei, să îşi extindă câmpul de aplicaţie de la omogenizarea lichidelor până la dezintegrarea particulelor solide.

În această lucrarea autorii s-au limitat la studierea procesului de amestecare a fluidelor nenewtoniene în recipiente sferice, propunându-şi determinarea puterii necesare amestecării pentru diferite tipuri de àmestecătoare.

## Instalaţia experimentală şi modul de lucru

Determinările experimentale au fost efectuate cu ajutorul unei instalaţii de laborator [4+6], ale cărei elemente se pot vedea în figura 1. Recipientul sferic utilizat are diametrul interior de 250 mm, iar pentru compararea performanţelor s-a folosit un recipient cilindric cu acelaşi diametru şi acelaşi volum.

Mediul de lucru este carboximetilceluloza (CMC 1% şi CMC 2%), lichid nenewtonian cu proprietăţi reologice pseudoplastice.

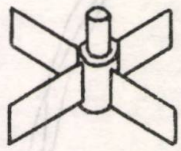
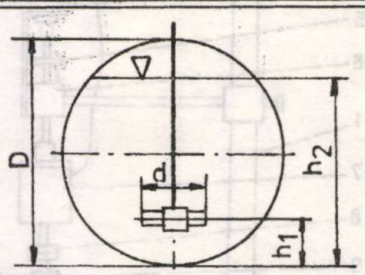
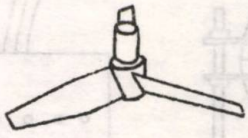
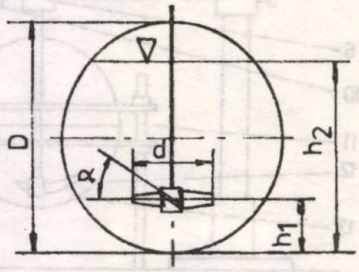
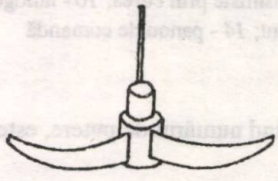
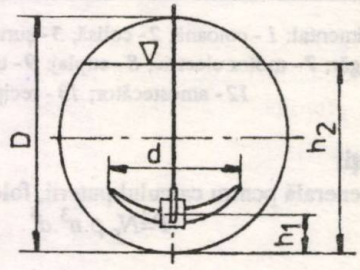
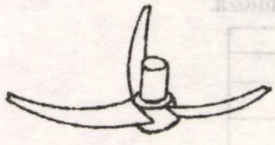
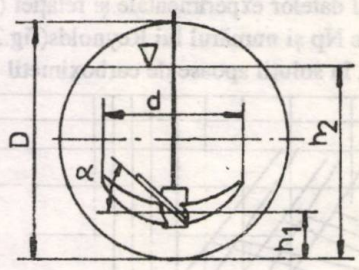
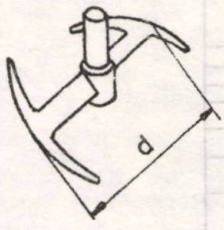
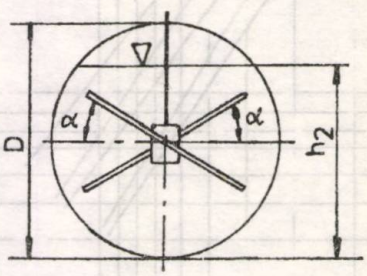
Puterea necesară amestecării s-a determinat cu un dinamometru cu arc spiral, prin măsurarea momentului de torsiune, iar pentru comparaţie s-a avut în vedere şi metoda electrică de măsurare a puterii. Pentru exactitatea măsurărilor, fiecare determinare a fost făcută de trei ori, rezultatele experimentale prezentate fiind, de fapt, media aritmetică a acestor măsurări repetate.

Au fost testate cinci tipuri de amestecătoare, care sunt prezentate în tabelul 1 şi a căror turaţie a fost reglată în domeniul 60 + 600 rotaţii pe minut.

Ing.CONSTANTIN C. TACĂ, prof.dr.ing. OVIDIU MUNTEAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing.COSMIN V.JINESCU, BRIMEX S.R.L..

**Tabelul 1**

TIPURI DE AMESTECĂTOARE TESTATE

| Amestecătoare | Dimensiuni |
|---|---|
| 4 braţe verticale<br>BV  |  <br>d/D = 0,33<br>$h_1/D = 0,2$<br>$h_2/D = 0,8$ |
| 3 braţe înclinate<br>BI  |  <br>d/D = 0,33<br>$h_1/D = 0,2$<br>$h_2/D = 0,8$<br>$\alpha = 30^0$ |
| 3 braţe curbe<br>BC  |  <br>d/D = 0,9<br>$h_1/D = 0,025$<br>$h_2/D = 0,8$ |
| 3 braţe curbe înclinate<br>BCI  |  <br>d/D = 0,9<br>$h_1/D = 0,025$<br>$h_2/D = 0,8$<br>$\alpha = 30^0$ |
| Tip sferic<br>TS  |  <br>d/D = 0,9<br>$h_2/D = 0,8$<br>$\alpha = 30^0$ |

Se menţionează că ultimul tip de amestecător testat, TS, este un model original propus pentru a fi folosit în recipiente sferice, în prezenţa fluidelor pseudoplastice.

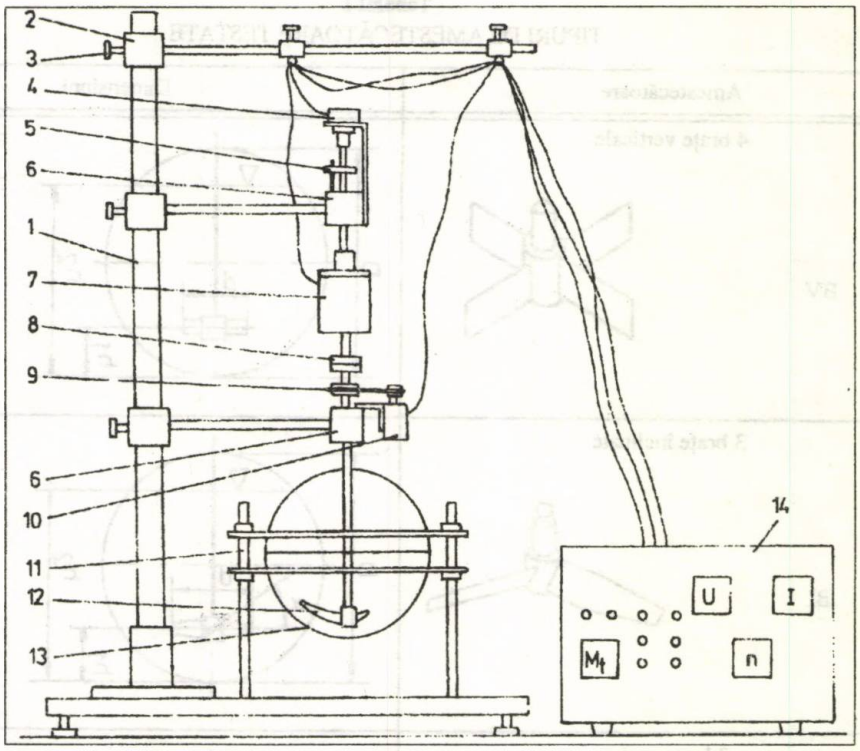



Fig.1. Stand experimental: *1* - coloană; *2* - culisă; *3* - șurub de blocare; *4* - traductor rezistiv; *5* - dinamometru cu arc spiral; *6* - lagăr; *7* - motor electric; *8* - cuplaj; *9* - transmisie prin curea; *10* - tahogenerator; *11* - suport; *12* - amestecător; *13* - recipient; *14* - panou de comandă

**Rezultate și discuții**

Formula generală pentru calculul puterii, folosind numărul de putere, este următoarea:

$$P=N_p.\rho.n^3.d^5 \quad (1)$$

de unde:

$$N_p=P/\rho.n^3.d^5 \quad (2)$$

Cu ajutorul datelor experimentale și relației (2) s-au putut trasa curbele care reprezintă relația dintre numărul de putere Np și numărul lui Reynolds(fig.2), pentru diferite tipuri de amestecătoare amplasate în recipiente sferice, în soluții apoase de carboximetil celuloză.

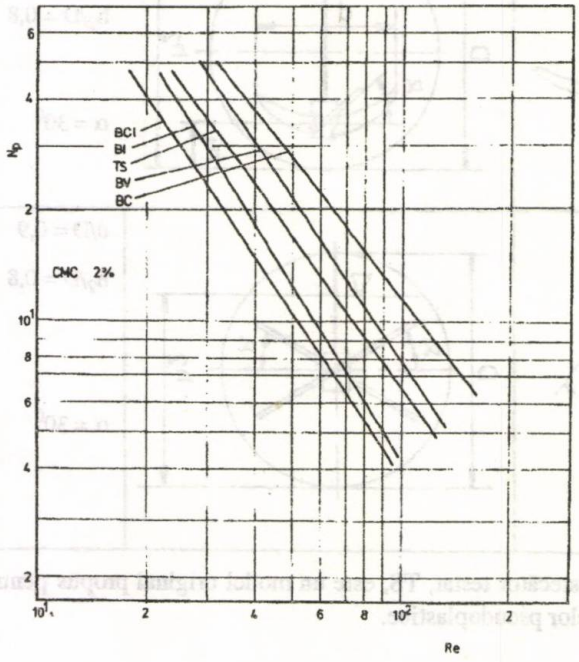



Fig.2. Numărul de putere în funcție de numărul lui Reynolds, pentru diferite tipuri de amestecătoare

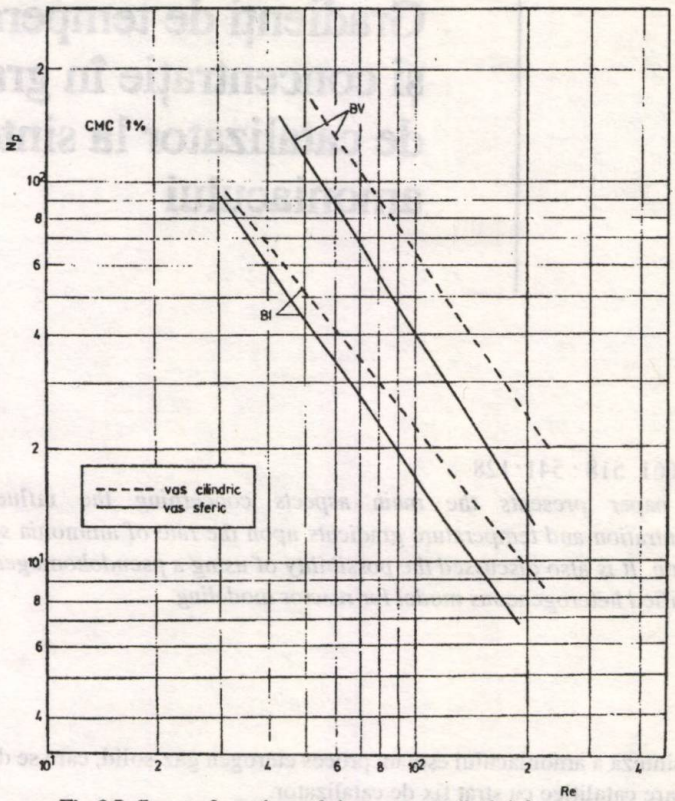



Fig.3.Influența formei vasului asupra numărului de putere.

Pe baza acestor curbe s-a putut stabili, apoi, următoarea relație empirică de calcul pentru numărul de putere:

$$N_p = A.Re^B, \quad (3)$$

unde $A = 2950 \div 3823$ și $B = -1{,}2 \div -1{,}55$.

Influența formei vasului, în care are loc procesul de amestecare asupra puterii necesare amestecării, este ilustrată în figura 3; se observă că valorile mai mici ale numărului de putere sunt obținute folosind un vas sferic.

## Concluzii

În cadrul cercetărilor prezentate în acest articol, s-a testat comportarea diferitelor tipuri de amestecătoare în recipiente sferice, în prezența unor fluide nenewtoniene, obținându-se astfel rezultate utile în cazul adoptării formei sferice a vasului de reacție.

Conform rezultatelor experimentale, s-a putut pune în evidență avantajul folosirii recipientelor sferice prevăzute cu dispozitive de amestecare, față de cele cilindrice, din punct de vedere al puterii necesare amestecării, ceea ce recomandă utilizarea mai frecventă a acestui tip de utilaj.

## Notații

$D$ - diametrul recipientului,m;
$d$ - anvergura amestecătorului, m;
$h_1$ - distanța de la amestecător până la fundul recipientului, m;
$h_2$ - înălțimea fluidului din recipient,m;
$n$ - turația amestecătorului, rot/s;
$N_p$ - numărul de putere;
$P$ - puterea necesară amestecării, W;
$Re$ - numărul lui Reynolds;
$\alpha$ - unghiul de înclinare a brațelor amestecătorului;
$\rho$ - densitatea lichidului, kg/m$^3$.

## Bibliografie

1.TACĂ,C. și JINESCU,C., Rev.Chim.(București), 44, nr.4, 1993, p.363
2.JINESCU,V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, IV , Ed. Tehnică, București, 1989
3.MUNTEAN,O.,TACĂ,C. și JINESCU,C., The 11 th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, 29 August-3 September 1993, Praha, Czech Republic
4.JINESCU,V. și TACĂ, C., Rev.Chim.(București), 44, nr.6, 1993, p.563
5.TACĂ, C., Rev.Chim.(București), 44, nr.12, 1993, p. 1060
6.TACĂ,C., Proiectarea formei elementelor de amestecare. Referat în cadrul doctoratului, Universitatea Politehnica, București, 1991

ION ILIUȚĂ
OVIDIU MUNTEAN

# Gradienți de temperatură și concentrație în granula de catalizator la sinteza amoniacului

C.Z.: 661. 518 : 541. 128

*This paper presents the main aspects concerning the influence of concentration and temperature gradients upon the rate of ammonia synthesis reaction. It is also discussed the possibility of using a pseudohomogeneous or simplified heterogeneous model for reactor modeling.*

Procesul de sinteză a amoniacului este un proces eterogen gaz-solid, care se desfășoară în aplicațiile industriale în reactoare catalitice cu strat fix de catalizator.

Abordarea unui model eterogen în vederea dimensionării reactorului presupune luarea în considerare a gradienților externi și interni de concentrație și temperatură.

În decursul timpului au fost elaborate numeroase modele de simulare a reactoarelor de sinteză a amoniacului în vederea analizei, proiectării, optimizării (Dyson și Simon, 1968; Murase et al., 1970; Singh, 1979; Elnashaie et al., 1988) și controlului (Shah, 1967; Shah și Weisenfelder, 1969). În aceste modele au fost utilizate diferite metode pentru calculul factorului de eficacitate, de exemplu:

- Dyson și Simon (1968) [6] au dedus o relație empirică pentru factorul de eficacitate, exprimată în funcție de temperatura și conversia azotului, prin corelarea rezultatelor obținute în urma integrării ecuației de difuziune și a reacției chimice din granula de catalizator, printr-o tehnică de „shooting".
- Elnashaie și colaboratorii (1988), [8] au studiat în detaliu problemele privind dezvoltarea și includerea în ecuațiile reactorului a unui model eterogen. În fiecare punct de integrare, în lungul volumului de catalizator, au rezolvat ecuația de difuziune și reacția chimică din granulă prin metoda colocației ortogonale.

În lucrarea de față este studiată influența gradienților de concentrație și temperatură inter și intra particulă asupra vitezei procesului catalitic, prin intermediul factorului de eficacitate global neizoterm. Ecuațiile de difuziune și reacție chimică și ecuația de bilanț termic pentru granula de catalizator sunt integrate utilizând metoda colocației ortogonale (Finlayson 1972, Villadsen și Michelsen, 1978), [1, 2].

Este studiată de asemenea posibilitatea utilizării modelului pseudoomogen sau a unui model eterogen simplificat (doar gradienți interni și externi de concentrație) la analiza și dimensionarea reactorului. Aceste modele presupun un efort de calcul mai mic, în urma eliminării ecuațiilor de difuziune și reacție chimică și ecuației de bilanț termic sau respectiv numai a ecuației de bilanț termic pentru granula de catalizator.

## Factorul de eficacitate global neizoterm

Procesul catalitic de sinteză a amoniacului este un proces complex, fiind rezultatul interdependenței dintre fenomenele fizice și chimice în granula de catalizator și în jurul acesteia, precum și în lungul stratului: fenomenele de transfer intra și interparticulă de masă și căldură, care însoțesc reacția chimică,

Ing. ION ILIUȚĂ, prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

pot da naştere unor gradienţi externi şi/sau interni de concentraţie şi temperatură. Influenţa gradienţilor externi şi interni de temperatură şi concentraţie asupra vitezei procesului este exprimată sintetic prin intermediul factorului de eficacitate global neizoterm.

În cazul unei reacţii singulare, factorul global de eficacitate este exprimat ca fiind raportul dintre debitul molar al reactantului de referinţă, care trece prin suprafaţa externă a granulei de catalizator, şi debitul molar, care ar trebui transformat în granulă, calculat cu valorile concentraţiilor şi temperaturii din zona convectivă a fazei gazoase [9]:

$$\eta_G = \frac{-D_{ef} \cdot \left.\frac{dC_A}{dr}\right|_{r=R}}{V_{PAG}} \cdot \frac{S_{ext,g}}{V_g} \tag{1}$$

Această metodă implică soluţionarea în regim staţionar la orice poziţie a stratului catalitic al ecuaţiilor de difuziune şi reacţie chimică şi al ecuaţiei de bilanţ termic pentru granula de catalizator:

- ecuaţiile de bilanţ molar pentru speciile participante la reacţie:

$$D_{ef,j} \cdot \nabla^2 C_j = \frac{\upsilon_j}{\upsilon_A} \cdot v_{PA}(C_j, T) \tag{2}$$

- ecuaţia de bilanţ termic:

$$-\lambda_{ef} \cdot \nabla^2 T = (-\Delta H^0_{RA}) \cdot v_{PA}(C_j, T) \tag{3}$$

cu condiţiile la limită pentru o particulă sferică de catalizator deduse din:

- continuitatea fluxului molar al speciei $j$ şi al fluxului termic la interfaţa gaz-solid, $r = R$

$$k_G(C_{jG} - C_{js}) = D_{ef} \cdot \left.\frac{dC_j}{dr}\right|_{r=R} \tag{4}$$

$$\alpha_G(T_s - T_G) = -\lambda_{ef} \cdot \left.\frac{dT}{dr}\right|_{r=R} \tag{5}$$

- simetria profilelor de concentraţie şi temperatură în centrul granulei $r = 0$

$$\frac{dC_j}{dr} = 0 \quad , \qquad \frac{dT}{dr} = 0 \tag{6}$$

În vederea soluţionării modelului matematic ecuaţiile de difuziune şi reacţie chimică pentru componenţii participanţi la proces, ecuaţia de bilanţ termic pentru granula de catalizator şi condiţiile la limită se adimensionalizează:

$$\nabla^2 C_i = \frac{\upsilon_i}{\upsilon_A} \cdot \varphi^2 v_R^* \tag{7}$$

$$\nabla^2 \theta = -\beta_s \cdot \varphi^2 v_R^* \tag{8}$$

Condițiile la limită adimensionalizate sunt:

$$x = 1 \qquad Bi_m (C_{iG} - C_{is}) = \left.\frac{dC_i}{dx}\right|_{x=1} \tag{9}$$

$$Bi_h (\theta_s - 1) = -\left.\frac{d\theta}{dx}\right|_{x=1} \tag{10}$$

$$x = 0 \qquad \frac{dC_i}{dx} = 0 \;, \qquad \frac{d\theta}{dx} = 0 \tag{11}$$

în care:

$$C_0 = Y_{A0} \cdot P/(R \cdot T_G) \tag{12}$$

$$P_0 = C_0 \cdot R \cdot T_G \tag{13}$$

$$C_1 = C_A / C_0,\ C_2 = C_B / C_0,\ C_3 = C_S / C_0,\ \theta = T / T_G \tag{14}$$

$$C_{1S} = C_{As} / C_0,\ C_{2S} = C_{Bs} / C_0,\ C_{3s} = C_{Ss} / C_0,\ \theta_s = T_s / T_G \tag{15}$$

$$C_{1G} = C_{AG} / C_0,\ C_{2G} = C_{BG} / C_0,\ C_{3G} = C_{SG} / C_0 \tag{16}$$

$$Bi_m = \frac{k_G \cdot L}{D_{ef}} \;, \qquad Bi_h = \frac{\alpha_G \cdot L}{\lambda_{ef}} \tag{17}$$

$$\gamma = A/R \cdot T_G \tag{18}$$

$$\beta_s = \frac{D_{ef} \cdot C_0 \cdot (-\Delta H^0_{RA})}{\lambda_{ef} \cdot T_G} \tag{19}$$

$$\varphi^2 = \frac{L^2 \cdot k_o \cdot P^{-0.5} \cdot \exp(-\gamma)}{D_{ef} C_0} \tag{20}$$

$$k_o = \frac{0,75^{1,5} \cdot k}{\varepsilon \cdot 273} \cdot 450 \cdot 723,16 \cdot \exp\left(\frac{A}{723,16 \cdot R}\right) \tag{21}$$

În ecuațiile (2, 3), pentru viteza etapelor de suprafață, $v_{PA}$, s-a acceptat relația dedusă de Nielsen (1968) pe baza modelului propus de Temkin și Pijev (1939), [4]. În expresiile (7 - 8), $v_R$* reprezintă expresia vitezei procesului adimensionalizată, care se calculează cu relația:

$$v_R^* = 0,5 \cdot \exp[\gamma \cdot (1 - 1/\theta)] \cdot \left[ K_y^2 \frac{C_1 \cdot C_2^{1,5}}{C_3} \left(\frac{P_0 \theta}{P}\right)^{1,5} - \frac{C_3}{C_2^{1,5}} \left(\frac{P}{P_0 \theta}\right)^{1,5} \right] \tag{22}$$

Ecuațiile (7, 8) cu condițiile la limită (9 - 12) se discreditează prin colocație ortogonală, utilizând procedura descrisă de Finlayson (1972) [1, 2]. Se obține următorul sistem de ecuații algebrice, care se revolvă utilizând metoda Newton - Raphson (tabelul 1).

Cunoscând profilul concentrațiilor speciilor participante la procesul catalitic se poate calcula factorul de eficacitate global neizoterm utilizând relația [10].

$$\eta_G = \int_0^1 \frac{v_{PA}(C_1, C_2, C_3, \theta)}{v_{PA}(C_{1G}\, C_{2G}\, C_{3G}\, T_G)} dx^3 \tag{23}$$

**Tabelul 1**

ECUAȚIILE MODELULUIU MATEMATIC DISCRETIZATE

| Ecuațiile de bilanț molar | Ecuația de bilanț termic |
|---|---|
| $\sum_{j=1}^{n+2} B_{k,j} \cdot C_{ij} = \frac{\upsilon_i}{\upsilon_A} \varphi^2 \cdot v_R^*$ (1) | $\sum_{j=1}^{n+2} B_{k,j} \cdot \theta_j = -\beta_s \varphi^2 \cdot v_R^*$ (2) |
| Condițiile la limită: $X = 1$ | |
| $\sum_{j=1}^{n+2} A_{1,j} \cdot C_{ij} = Bi_m \cdot (C_{iG} - C_{is})$ (3) | $\sum_{j=1}^{n+2} A_{1,j} \cdot \theta_j = Bi_h \cdot (1 - T_s)$ (4) |
| $X = 0$ | |
| $\sum_{j=1}^{n+2} A_{n+2,j} \cdot C_{ij} = 0$ (5) | $\sum_{j=1}^{n+2} A_{n+2,j} \cdot \theta_j = 0$ (6) |
| unde: $k = 2,3,.....n+1$ | $i = 1,2,3$ |

În absența gradienților externi concentrațiile speciilor și temperatura din faza gazoasă sunt egale cu valorile acestor parametri de la suprafața granulei catalitice, și în acest caz se calculează factorul de eficacitate intern neizoterm.

Pentru a evidenția influența gradienților interni și externi de concentrație și temperatură asupra vitezei procesului catalitic exprimată prin intermediul factorului de eficacitate global neizoterm, la o anumită înălțime a stratului catalitic (caracterizată de anumite valori ale conversiei azotului, temperaturii fazei gazoase și presiunii din reactor) este necesar a completa modelul matematic cu ecuațiile de bilanț molar, termic și al impulsului în lungul reactorului, considerând o circulație ideală a fazei gazoase (piston). Se obține [4]:

- ecuația de bilanț molar

$$\frac{dX_{AG}}{dv} = \frac{1}{D_{MA0}} \cdot v_{PA}(X_A, T_G) \cdot \eta_G \cdot \rho_{SC} \tag{24}$$

- ecuația de bilanț termic

$$\frac{dT_G}{dv} = \frac{1}{D_m \cdot c_p} \cdot (-\Delta H_{RA}^0) \cdot v_{PA}(X_{AG}, T_G) \cdot \eta_G \cdot \rho_{SC} \tag{25}$$

- ecuația de bilanț a impulsului:

$$\frac{dP}{dv} = -f \cdot \frac{D_m^2}{S^3} \cdot \frac{1}{2 \cdot \rho_G \cdot d_p} \tag{26}$$

în care:

$$f = 4 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \left[ 1,75 + 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon) \cdot \eta_{am} \cdot S}{D_m \cdot c_p} \right] \tag{27}$$

$$\text{pentru} \quad \frac{D_m \cdot d_p}{S \cdot (1-\varepsilon)} < 500 \tag{28}$$

Sistemul de ecuații diferențiale (24 -26) se revolvă pentru condițiile la limită:

$$v = 0,\ X_A = 0,\ T = T_0,\ P = P_0 \tag{29}$$

Dacă se neglijează influența gradienților interni și externi de temperatură și concentrație, modelul matematic se reduce la ecuațiile (24 - 26), în care $\eta_G = 1$, obținându-se modelul pseudoomogen.

**Parametrii modelului matematic**

*Parametrii cinetici*

Reacția de sinteză a amoniacului se consideră ca având o cinetică de tip LHHW, cu participarea a doi centri activi. În literatura de specialitate s-au propus numeroase expresii pentru etapele de suprafață [4].

În această lucrarea s-a folosit un model cinetic global propus de Nielsen (1968), acceptat de numeroși cercetători:

$$v_{PA} = 0,5 \cdot k_2 \cdot P^{-0,5} \left[ K_y^2 \cdot \frac{y_{N_2} \cdot y_{H_2}^{3/2}}{y_{NH_3}} - \frac{y_{NH_3}}{y_{H_2}^{3/2}} \right] \tag{30}$$

$$\text{în care:} \quad k_2 = \frac{k \cdot T \cdot 0,75^{3/2}}{273 \cdot \varepsilon} \tag{31}$$

$$k = k_{450} \cdot F(A, T) \tag{32}$$

$$F(A, T) = \frac{723,16}{T} \cdot \exp\left[ \frac{A}{1,987} \left( \frac{1}{723,16} - \frac{1}{T} \right) \right] \tag{33}$$

Pentru parametrii $k_{450}$ și $A$ se pot alege valori cuprinse în intervalele:

$$k_{450} = 10 - 12,5 \text{ at}^{1/2} \text{ h}^{-1} \tag{34}$$

$$A = 42500 - 43200 \text{ cal/mol} \tag{35}$$

*Căldura de reacție*

Căldura de reacție este în funcție de temperatură și se poate determina cu relația propusă de Gillespie și Beatlie (1930) [4]:

$$\Delta H^0_{RNH_3} = -9157,09 - 5,3468 \cdot T - 0,2525 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,69167 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - \\ -(9,54526 + 840,609/T + 450,734 \cdot 10^6 \cdot T^3) \cdot P \tag{36}$$

*Coeficienții de transfer de masă și termic la interfața gaz-solid*

Pentru determinarea coeficientului de transfer de masă $k_G$ și a coeficientului termic $\alpha_G$ s-a utilizat analogia Chilton - Colburn [5].

$$j_d = 0,725 / (Re_p^{0,41} - 0,15) = Sh \cdot Re^{-1}_p \cdot Sc^{-1/3} \tag{37}$$

$$j_H = 1,10 / (Re_p^{0,41} - 0,15) = Nu \cdot Re^{-1}_p \cdot Pr^{-1/3} \tag{38}$$

În care $Re_P$ este criteriul Reynolds pentru particula de catalizator,

$$Re_p = \frac{w_f \cdot d_p \cdot \rho_G}{\eta_{am}} \tag{39}$$

iar $w_f$ este viteza superficială a gazului în stratul de catalizator:

$$w_f = \frac{D_m}{\rho_G \cdot S} \tag{40}$$

*Proprietățile amestecului de reacție*

Căldura specifică medie se calculează cu reacția [4]:

$$c_P = \sum_{j=1}^{n} y_j \cdot c_{pj} \tag{41}$$

Viscozitatea dinamică a amestecului se obține cu relația [4]:

$$\frac{\bar{M}_G}{\eta_{am}} = \sum_{j=1}^{n} \frac{y_j \cdot M_j}{\eta_j} \tag{42}$$

Viscozitățile speciilor moleculare $N_2$, $H_2$, $NH_3$ se calculează cu relația:

$$\eta_j = \eta_j^0 \cdot \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{0}\right)^{3/2} \tag{43}$$

Conductivitatea termică a amestecului de reacție se determină cu relația [4]:

$$\lambda_{am} = \frac{\sum_{j=1}^{n} y_j \cdot \lambda_j \cdot \sqrt[3]{M_j}}{\sum_{j=1}^{n} y_j \cdot \sqrt[3]{M_j}} \tag{44}$$

Coeficientul de difuziune efectiv este o proprietate a amestecului de reacție, dar și o caracteristică a catalizatorului. Pentru calculul coeficientului de difuziune efectiv s-a utilizat relația Wheeler (1955) [6]:

$$D_{ef} = \frac{1}{\tau} \cdot \varepsilon \cdot D_{M,N_2} \tag{45}$$

Pentru determinarea coeficientului de difuziune moleculară a azotului s-a utilizat relația de mediere Wilke [6]:

$$D_{M,N_2} = \frac{1 - y_{N_2}}{\frac{y_{H_2}}{D_{N_2-H_2}} + \frac{y_{NH_3}}{D_{N_2-NH_3}}} \tag{46}$$

unde coeficienții de difuziune ai $N_2$ și $H_2$ și $NH_3$ se calculează cu următoarele relații:

$$D_{N_2-H_2} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot \left(1/M_{N_2} + 1/M_{H_2}\right)^{1/2}}{P \cdot \left(v_{N_2}^{1/3} + v_{H_2}^{1/3}\right)} \quad (47)$$

$$D_{N_2-NH_3} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot \left(1/M_{N_2} + 1/M_{NH_3}\right)^{1/2}}{P \cdot \left(v_{N_2}^{1/3} + v_{NH_3}^{1/3}\right)} \quad (48)$$

Pentru factorul de tortuozitate, $\tau$, care redă abaterile de la forma cilindrică și intervenția interconexiunilor dintre pori, s-a utilizat valoarea 2, [6].

*Soluționarea modelului matematic*

Pentru a studia mecesitatea utilizării unui model pseudoomogen sau a unui model eterogen pentru dimensionarea unui reactor de sinteză a amoniacului multistrat, cu operare adiabată a straturilor și răcire indirectă între straturi s-au utilizat următoarele date:

- producția de amoniac, 550 t/zi (8000 h/an);
- compoziția amestecului de reacție la intrarea în primul strat:
  2% vol $NH_3$, 24,5% vol $N_2$, 73,5% vol $H_2$;
- diametrul reactorului, 1,65m;
- presiunea amestecului la intrarea în primul strat 450 at;

Pentru granula de catalizator și stratul catalitic s-a considerat:

- diametrul sferei de suprafață egal cu al granulei, 2,7 mm;
- porozitarea granulei 0,45;
- factorul de tortuozitate $\tau = 2$;
- densitatea granulei 3500 kg/m$^3$;
- porozitarea stratului 0,46.

Pentru temperaturile de intrare și ieșire de pe straturile de catalizator s-au ales valorile cele mai des întâlnite în exploatarea reactorului (tabelul 2).

La rezolvarea modelului matematic nu s-a luat în considerare pierderea de presiune în schimbătoarele de căldură utilizate pentru răcirea amestecului de reacție între straturi.

Integrarea ecuațiilor de bilanț molar, termic și de impuls (24 - 26) în lungul stratului catalitic a fost făcută cu metoda Runge-Kutta de ordinul IV și metoda GEAR (în vederea reducerii timpului de calcul). Factorul de eficacitate s-a determinat local prin soluționarea sistemului de ecuații diferențiale (2 - 3) pentru granula de catalizator prin colocație ortogonală, utilizându-se 4 puncte de colocație.

**Tabelul 2**

TEMPERATURILE LA INTRAREA ȘI IEȘIREA DE PE STRATURILE DE CATALIZATOR

| Stratul | Temperatura de intrare, K | Temperatura de ieșire, K |
|---|---|---|
| I | 713 | 783 |
| II | 713 | 783 |
| III | 713 | 773 |

**Rezultate**

Rezultatele modelării reactorului de sinteză a amoniacului pentru diferite modele adoptate sunt prezentate sintetic în tabelul 3 (volumul stratului catalitic necesar obținerii aceleași conversii pentru temperaturile de intrare - ieșire impuse).

Analiza acestor rezultate duce la următoarele concluzii referitoare la influența diferitelor etape asupra vitezei procesului:

- gradienții externi și interni de temperatură au o influență mică asupra vitezei procesului (fig. 1), ceea ce este de înțeles pentru o granulă bună conducătoare de căldură cum este granula de fier redus utilizată la sinteza amoniacului;
- gradienții interni și externi de concentrație au o influență mare asupra vitezei procesului, mai ales pentru primul strat de catalizator (fig. 2)

Rezultatele obținute pentru modelul pseudoomogen și modelele eterogene cu gradienți externi de temperatură pun în evidență necesitatea luării în considerație a influenței difuziunei interne și a difuziunei externe asupra procesului catalitic. Acest lucru este evident pentru primul strat de catalizator, având în vedere faptul că volumul acestui strat este mult mai mic decât volumul aceluiași strat catalitic obținut pentru modelul eterogen cu gradienți interni și externi de concentrație și temperatură.

Pentru primul strat de catalizator, în figura 3 sunt reprezentate valorile factorului de eficacitate, vitezei procesului și conversiei azotului în funcție de temperatură și coordonata axială a stratului pentru modelul eterogen cu gradienți externi și interni de temperatură și concentrație. Se poate observa că viteza procesului catalitic crește în lungul stratului datorită creșterii valorii factorului de eficacitate și a temperaturii, deși concentrația de azot și hidrogen scade.

Se poate calcula o valoare medie a factorului de eficacitate pentru fiecare strat catalitic obținându-se următoarele valori: 56%, 82% și 90%. Având în vedere domeniul pe care variază factorul de eficacitate : 47 - 66,25% pentru primul strat, 81,3 - 83,3 pentru stratul 2 și 88,2 - 92 pentru stratul 3 de catalizator (fig. 4), valorile medii pot fi ușor acceptate.

**Tabelul 3**

REZULTATELE MODELĂRII

| Modelul matematic | Stratul I | | Stratul II | | Stratul III | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{cat}$, $m^3$ | $X_A$ | $V_{cat}$, $m^3$ | $X_A$ | $V_{cat}$, $m^3$ | $X_A$ |
| I. Pseudoomogen | 1,5 | 0,079 | 3,63 | 0,155 | 5,98 | 0,225 |
| II. Eterogene<br>II.1. Cu gradienți interni de temperatură și concentrație și extern de temperatură | 1,92 | 0,0816 | 4,06 | 0,160 | 5,98 | 0,225 |
| II.2.Cu gradienți interni de temperatură și concentrație și extern de concentrație | 2,56 | 0,0803 | 4,50 | 0,1575 | 6,63 | 0,225 |
| II.3. Cu gradienți interni și externi de temperatură și concentrație ($\tau = 2$) | 2,56 | 0,0808 | 4,50 | 0,158 | 6,63 | 0,225 |
| II.4. Cu gradienți interni și externi de temperatură și concentrație ($\tau = 4$) | 2,65 | 0,0807 | 4,72 | 0,158 | 7,05 | 0,225 |

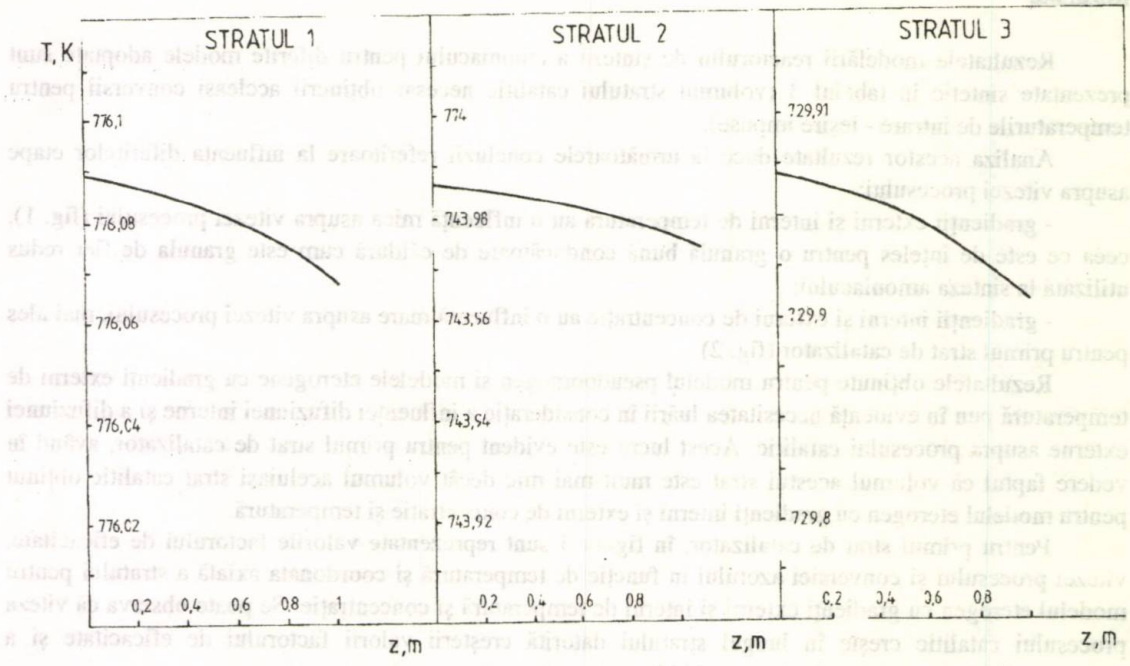



Fig. 1. Variația temperaturii în granula de catalizator, z = 1 m

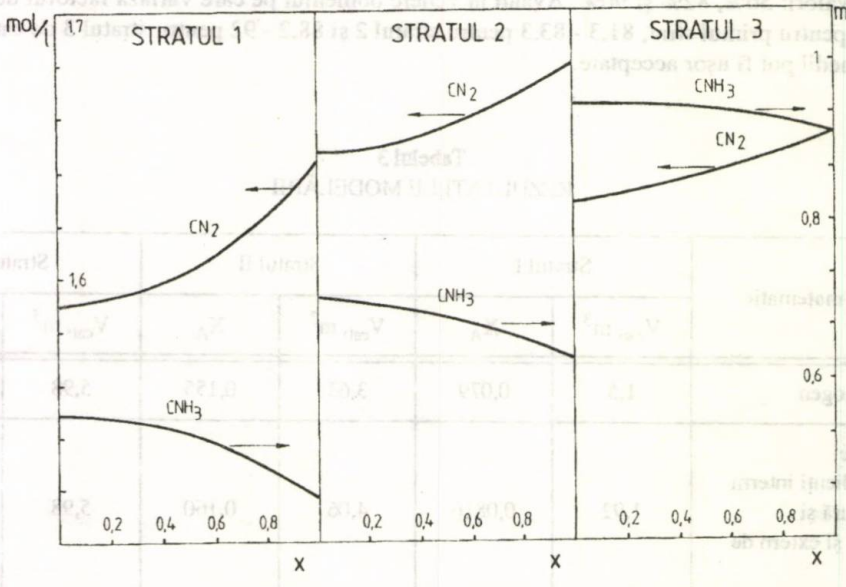



Fig. 2. Variația concentrației azotului și amoniacului în granula de catalizator, z = 1 m

Modificarea valorii factorului de tortuozitate ($\tau = 4$) determină creșterea volumului straturilor de catalizator datorită creșterii influenței difuziunei interne. Valorile medii ale factorului de eficacitate în acest caz sunt: 49%, 75% și 84%.

Ținând seama de valoare raportului $Bi_m$ / $Bi_h$, care este aproximativ 14, diferența dintre temperatura fazei gazoase în zona convectivă și temperatura centrului granulei de catalizator reprezintă, practic, căderea de temperatură în stratul stagnant extern, iar particula poate fi considerată izotermă (acest fapt se poate constata din profilul de temperatură în granula de catalizator care este practic constant). Izotermicitatea granulei permite, prin urmare, eliminarea ecuației de bilanț termic pentru granulă și deci micșorarea efortului de calcul.

Utilizarea metodei GEAR, pentru rezolvarea ecuațiilor diferențiale în lungul reactorului, determină o reducere semnificativă a efortului de calcul (10 min pentru o simulare completă a reactorului pe un calculator FELIX PC).

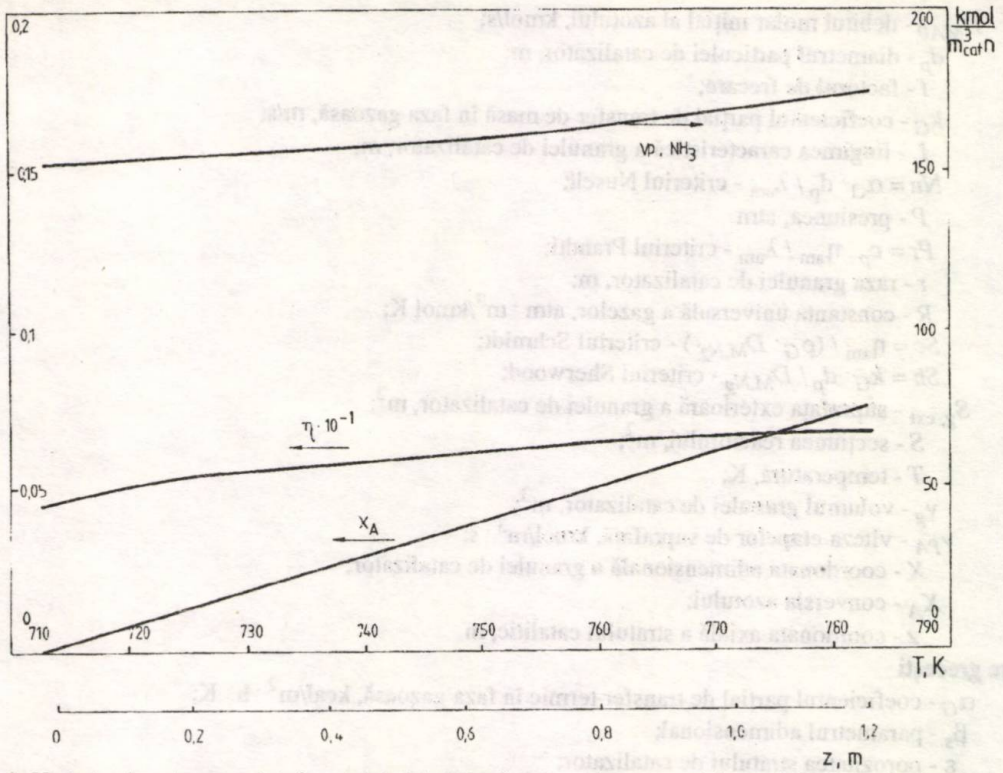



Fig. 3. Variația vitezei procesului, factorului global de eficacitate și a conversiei azotului în lungul primului strat catalitic

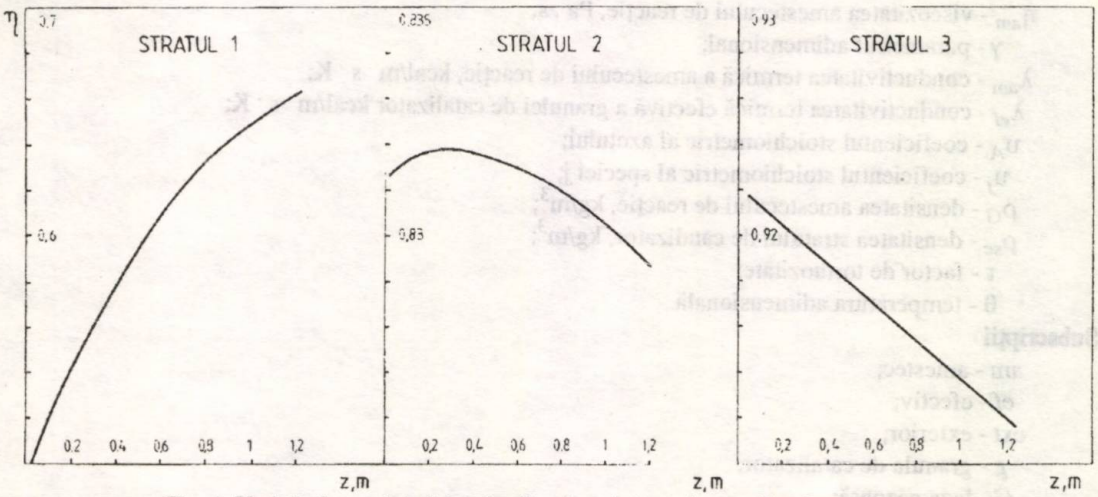



Fig. 4. Variația factorului global de eficacitate în lungul straturilor de catalizator

**Notații**

$A_{k,j}$ - matrice colocație;
$B_{k,j}$ - matrice colocație;
$Bi_m$ - criteriul Biot pentru transferul de masă;
$Bi_h$ - criteriul Biot pentru transferul de căldură;
$C_A$ - concentrația azotului, kmol/$m^3$;
$C_j$ - concentrația componentului j, kmol/$m^3$;
$C_i$ - concentrația adimensională a componentului, i;
$c_p$ - căldura specifică a amestecului de reacție, kcal/kg K;
$D_{ef}$ - coeficient de difuziune efectiv, $m^2$/s;
$D_M$ - coeficient de difuziune moleculară, $m^2$/s;
$D_m$ - debitul masic al amestecului de reacție, kg/s;

$D_{MA0}$ - debitul molar inițial al azotului, kmol/s;
$d_p$ - diametrul particulei de catalizator, m;
$f$ - factorul de frecare;
$k_G$ - coeficientul parțial de transfer de masă în faza gazoasă, m/s;
$L$ - lingimea caracteristică a granulei de catalizator, m;
$Nu = \alpha_G \cdot d_p / \lambda_{am}$ - criteriul Nuselt;
$P$ - presiunea, atm
$Pr = c_p \cdot \eta_{am} / \lambda_{am}$ - criteriul Prandtl;
$r$ - raza granulei de catalizator, m;
$R$ - constanta universală a gazelor, atm · $m^3$/kmol K;
$Sc = \eta_{am} / (\rho_G \cdot D_{M,N_2})$ - criteriul Schmidt;
$Sh = k_G \cdot d_p / D_{M,N_2}$ - criteriul Sherwood;
$S_{g,ext}$ - suprafața exterioară a granulei de catalizator, $m^2$;
$S$ - secțiunea reactorului, $m^2$;
$T$ - temperatura, K;
$v_g$ - volumul granulei de catalizator, $m^3$;
$v_{PA}$ - viteza etapelor de suprafață, kmol/$m^3$ · s;
$X$ - coordonata adimensională a granulei de catalizator;
$X_A$ - conversia azotului;
$z$ - coordonata axială a stratului catalitic, m.

**Litere grecești**

$\alpha_G$ - coeficientul parțial de transfer termic în faza gazoasă, kcal/$m^2$ · h · K;
$\beta_s$ - parametrul adimensional;
$\varepsilon$ - porozitatea stratului de catalizator;
$\varphi$ - modulul lui Thiele;
$\eta_G$ - factorul de eficacitate;
$\eta_{am}$ - viscozitatea amestecului de reacție, Pa . s;
$\gamma$ - parametrul adimensional;
$\lambda_{am}$ - conductivitatea termică a amestecului de reacție, kcal/m · s · K;
$\lambda_{ef}$ - conductivitatea termică efectivă a granulei de catalizator kcal/m · s · K;
$\upsilon_A$ - coeficientul stoichiometric al azotului;
$\upsilon_j$ - coeficientul stoichiometric al speciei j;
$\rho_G$ - densitatea amestecului de reacție, kg/$m^3$;
$\rho_{sc}$ - densitatea stratului de catalizator, kg/$m^3$;
$\tau$ - factor de tortuozitate;
$\theta$ - temperatura adimensională.

**Subscripții**

*am* - amestec;
*ef* - efectiv;
*ext* - exterior;
*g* - granula de catalizator;
*G* - faza gazoasă;
*j* - indice component;
*i* - indice component (ecuațiile adimensionale);
*s* - suprafața granulei de catalizator.

**Bibliografie**


1. FINLAYSON, B.A., The method of weighted residuals and variational principles, Academic Press, New-York, 1972
2. VILLADSEN, J. și MICHELSEN, M.L., Solution of differential equation models by polynomial approximation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1978
3. MIHAIL, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1976, p. 185
4. MUNTEAN, O. și colaboratorii, Reactoare chimice - Studii de caz, I.P.B., 1989
5. MUNTEAN, O., WOINAROSCHY, A. și BOZGA, G., Aplicații la calculul reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, 1984
6. DYSON, D.C., SIMON, J.M., I&EC Fundamentals, **7**, nr. 4, 1968, p. 605
7. SINGH, C.P.P. și SARAF, D.N., Ind. Eng. Chem. Process Des., **18**, nr. 3, 1979, p. 364
8. ELNASHAIE, S.S., ABASHAR, E.M. și AL-UBAID, S.A., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1988, p. 2015
9. MIHAIL, R., MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
10. ZANFIR, M., ILIUȚĂ I. și MUNTEAN, O., Progress in Catalysis, **2**, 1992, p. 35

VIOREL FEROIU
DAN GEANĂ

# Metoda ecuațiilor de stare aplicată în studiul sistemelor binare, la presiuni înalte

C.Z.: 541. 123. 2

*The general cubic equation of state (GEOS), proposed in previous works (D. Geană, 1986) is applied to vapor-liquid equilibria calculations in binary mixtures at high pressures. The calculated phase diagrams are compared with experimental data. By selecting some mixtures with components having different behaviour, one proves the capability of GEOS to predict vapor-liquid equilibria in good agreement with experimental results. A regressed binary interaction parameter is necessary to correctly represent the phase behaviour of the investigated mixtures.*

O mare parte a literaturii publicate în ultimii ani în domeniul echilibrelor de faze [1,2], prezintă importanța crescândă a ecuațiilor de stare în descrierea proprietăților fluidelor, cu implicații majore în proiectarea instalațiilor de separare industriale.

În acest cadru au fost prezentate pe scară largă ecuații cubice de stare ca instrumente eficace în redarea comportării sistemelor de compuși polari și nepolari [3 - 6]. Ele s-au impus în calculele de inginerie chimică datorită relativei simplități și a performanțelor înregistrate în predicția comportării fazelor și a proprietăților fizico-chimice în sisteme de larg interes practic.

În această lucrare, o ecuație cubică generală de stare (D.Geană, 1986), este utilizată pentru investigarea echilibrului lichid-vapori la presiuni înalte, într-o serie de sisteme binare. Au fost selectate sisteme cu componenți foarte diferiți ca natură și comportare, pentru a efectua în acest mod un test concludent asupra posibilităților ecuației de stare utilizate. Pentru fiecare sistem sunt calculate diagramele de echilibru *P-X,Y* la cel puțin două temperaturi, fiind apoi comparate cu cele experimentale.

## Ecuația de stare

Ecuația de stare GEOS (Geană, 1986) este o formă cubică generală pentru ecuațiile de tip Van der Waals și a fost prezentată pe larg în lucrări anterioare [7 - 8]. Ecuația conține patru parametri, dintre care unul este dependent de temperatură. Pentru fluide pure și amestecuri de fluide, ea are următoarea formă:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \qquad (1)$$

Funcția de temperatură utilizată este inclusă în parametrul „*a*" și este dată de expresia:

$$a(T) = a\,\beta(T_r) \text{ cu } \beta(T_r) = T^{-m} \qquad (2)$$

prin impunerea următoarelor condiții de punct critic(în coordonate reduse):

$$P_r = 1;\ V_r = 1;\ T_r = 1 \qquad (3)$$

Ing.VIOREL FEROIU, prof. dr. ing. DAN GEANĂ, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial V_r^2}\right)_{T_r} = 0 \quad ; \quad \alpha_c = \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r} \tag{4}$$

se obțin expresiile pentru *a, b, c, d*, expresii care depind numai de datele critice $T_c$, $P_c$, $Z_c$ și parametrii *m* (2) și $\alpha_c$ (4), unde $\alpha_c$ reprezintă criteriul lui Riedel [7]:

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \Omega_a \beta(T_r) \quad ; \quad b = \frac{RT_c}{P_c} \Omega_b \tag{5}$$

$$c = \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \Omega_c \quad ; \quad d = \frac{RT_c}{P_c} \Omega_d \tag{6}$$

cu:

$$\Omega_a = (1 - B)^3; \ \Omega_b = Z_c - B; \tag{7}$$

$$\Omega_c = (1 - B)^2, (B - 0{,}25); \ \Omega_d = Z_c - (1 - B)/2 \tag{8}$$

$$B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \tag{9}$$

Datele critice sunt disponibile pentru un număr foarte mare de substanțe de interes [9], iar parametrii *m* și $\alpha_c$ pot fi estimați din date experimentale.

Pentru amestecuri multicomponente, constantele *a, b, c, d* sunt „constante de amestec" și pot fi obținute utilizând așa-numitele „reguli de amestecare". Acestea reprezintă diverse moduri de compunere a constantelor $a_i$, $b_i$, $c_i$, $d_i$ pentru componenții puri în vedrea obținerii constantelor *a, b, c, d* pentru un amestec dat.

Pentru calculele de echilibru în sisteme multicomponente, la presiuni înalte, au fost utilizate următoarele reguli de amestecare de formă pătratică pentru *a* și *c* și formă lineară pentru *b* și *d*:

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \tag{10a}$$

$$b = \sum_i X_i b_i \tag{10b}$$

$$c = \sum_i \sum_j X_i X_j c_{ij} \tag{10c}$$

$$d = \sum_i X_i d_i \tag{10d}$$

cu:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \tag{11}$$

$$c_{ij} = \pm(|c_i| \cdot |c_j|)^{1/2} \quad (\text{„+" pentru } c_i, c_j > 0, \text{ „ - " pentru } c_i \text{ sau } c_j < 0) \tag{12}$$

În expresia lui „*a*" apar parametrii de interacțiune binară $k_{ij}$. Există câte un astfel de parametru (reflectând interacțiunile moleculare) pentru fiecare pereche de componenți „*ij*", care alcătuiesc amestecul multicomponent. Într-o primă aproximație se pot neglija aceste interacțiuni, considerându-se nuli toți parametrii $k_{ij}$. Desigur pentru sistemele cu componenți având moleculele foarte diferite ca dimensiune și

structură (de exemplu amestecuri de compuși polari sau care dau asociații), aceasta conduce la erori mari. Parametrii de interacțiune binară pot fi estimați în diferite moduri utilizând în general date experimentale, așa cum se va arăta în continuare.

Metodele de calcul al echilibrelor între faze, bazate pe ecuații de stare, folosesc modelul „fugacitate" pentru descrierea ambelor faze. În ceea ce privește ecuația de stare GEOS, expresiile coeficienților de fugacitate au fost prezentate într-o lucrare anterioară [10], împreună cu algoritmii utilizați pentru diversele tipuri de calcule de echilibru: „bubble", „dew" sau „flash".

**Sisteme binare la presiuni înalte. Rezultate și discuții**

În această lucrare, au fost selectate pentru calculul echilibrului lichid-vapori la presiuni înalte următoarele sisteme:

- metan-propan;
- apă-amoniac;
- bioxid de carbon-etan;
- bioxid de carbon-propan;
- hidrogen sulfurat-etan;
- heliu-propan.

Au fost alese sisteme de interes practic, cu componenți foarte diferiți și pentru care comportarea la echilibru este redată cu discrepanțe de majoritatea ecuațiilor de stare.

Calculele de echilibru efectuate au fost de tipul „bubble *P*"; considerându-se cunoscute temperatura și compoziția lichidului (*X*), s-au calculat presiunea și compoziția vaporilor (*Y*).

Rezultatele obținute au fost comparate cu date experimentale, provenite din baza de date Trebble [11]. Deoarece s-a dispus de date experimentale complete *P-T-X-Y*, s-au putut evalua în final erorile în mărimile calculate: presiune, *P*, și compoziție vapori, *Y*.

Pentru a obține valori ale volumelor fazelor în bună concordanță cu valorile experimentale, parametrii $m$ și $\alpha_c$ ai ecuației GEOS au fost estimați din datele experimentale de pe curba de saturație (presiune-volum lichid) utilizând o funcție obiectiv de tipul:

$$S(\alpha_c, m) = \sum \left[ \left( \frac{p^{exp} - p^{calc}}{d_p} \right)^2 + \left( \frac{V_1^{exp} - V_1^{calc}}{d_v} \right)^2 \right] \quad (13)$$

Deviațiile standard au fost alese:

$$d_p = 10^{-2}\, p^{exp};\ d_v = 10^{-2}\, v_1^{exp}$$

Valorile parametrilor $m$ și $\alpha_c$, astfel determinați pentru componenții puri, sunt prezentate în tabelul 1, alături de datele critice experimentale provenite din lucrarea [11].

**Tabelul 1**

PARAMETRII $m$ ȘI $\alpha_C$ ȘI DATELE CRITICE PENTRU COMPONENȚII PURI

| COMPONENT | | $\alpha_C$ | $m$ | Tc, K | Pc, bar | Vc, $cm^3$ / mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $CO_2$ | 7,0517 | 0,3146 | 304,2 | 73,83 | 94,44 |
| 2 | Heliu | 3,9511 | -0,3933 | 5,2 | 2,27 | 57,48 |
| 3 | Metan | 5,9986 | 0,1571 | 190,6 | 45,95 | 98,92 |
| 4 | Etan | 6,3774 | 0,2596 | 305,3 | 48,71 | 147,06 |
| 5 | Propan | 6,7138 | 0,2984 | 369,9 | 42,47 | 200,00 |
| 6 | $H_2S$ | 6,4248 | 0,1913 | 373,3 | 90,06 | 97,69 |
| 7 | Amoniac | 7,6090 | 0,3035 | 405,4 | 113,33 | 72,46 |
| 8 | Apă | 8,0725 | 0,3516 | 647,3 | 220,90 | 56,83 |

Valorile parametrilor de interacțiune $k_{ij}$, (determinați prin încercări pe date experimentale) pentru sistemele binare menționate, la temperaturile la care au fost efectuate calculele, sunt prezentate în tabelul 2.

Pentru sistemul apă-amoniac se observă o ușoară variație a parametrilor de interacțiune $k_{ij}$ cu temperatura (este posibilă construirea unei funcții, de obicei lineare de temperatură, pentru $k_{ij}$). Pentru restul sistemelor, parametrii de interacțiune au aceeași valoare la cele două temperaturi la care se face calculul.

În tabelul 3 sunt prezentate ilustrativ rezultatele calculului efectuat pentru sistemul apă-amoniac la $T = 394{,}31$ K.

Semnificația notațiilor este următoarea:

- *PEX* = presiunea experimentală;
- *PC* = presiunea calculată;
- *X*1 = fracție molară amoniac (lichid) - experimental;
- *Y*1ex = fracție molară amoniac (vapori) -experimental;
- *Y*1c = fracție molară amoniac (vapori) - calculat;
- *ERP%* = eroarea relativă în presiune (%);
- ΔY = eroare absolută în Y.

În finalul tabelului sunt prezentate valorile medii ale erorilor în presiune, ERPM%, respectiv în Y, Δ*YM*. Este de menționat valoarea acceptabilă a acestor erori medii pentru setul de date prezentat.

Astfel de calcule au fost efectuate pentru toate sistemele binare menționate, la cel puțin două temperaturi pentru fiecare sistem. Pe baza calculelor au fost construite diagramele de echilibru *P-X-Y* la *T*=constant, care sunt prezentate în figurile 1-7, împreună cu datele experimentale.

**Tabelul 2**

VALORILE PARAMETRILOR DE INTERACȚIUNE $k_{ij}$ PENTRU SISTEMELE BINARE INVESTIGATE

| Sistemul | Temperatura, K | $k_{ij}$ |
|---|---|---|
| metan-propan | 158,16 | 0,03 |
| | 195,16 | 0,03 |
| apă-amoniac | 353,16 | -0,21 |
| | 394,31 | -0,18 |
| | 449,81 | -0,16 |
| | 519,31 | -0,15 |
| $CO_2$-etan | 250,01 | 0,11 |
| | 266,50 | 0,11 |
| $CO_2$-propan | 277,61 | 0,11 |
| | 294,27 | 0,11 |
| etan-$H_2S$ | 227,94 | 0,07 |
| | 255,33 | 0,07 |
| heliu-propan | 323,26 | 0,72 |
| | 348,16 | 0,72 |

**Tabelul 3**

CALCULUL „bubble-P" PENTRU SISTEMUL APĂ-AMONIAC LA $T = 394{,}31$ K. ($k_{12} = -0{,}18$).
DATE EXPERIMENTALE [11]

| PEX, bar | PC, bar | $X1$ | $Y1ex$ | $Y1c$ | $EPR$, % | $\Delta Y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,25 | 2,331 | 0,0092 | 0,1112 | 0,1028 | -3,3 | -0,0084 |
| 2,75 | 2,816 | 0,0276 | 0,2804 | 0,2682 | -2,3 | -0,0122 |
| 3,30 | 3,295 | 0,0442 | 0,3928 | 0,3833 | 0,2 | -0,0095 |
| 4,82 | 4,850 | 0,0905 | 0,5958 | 0,5978 | -0,4 | 0,0020 |
| 6,58 | 6,706 | 0,1360 | 0,7127 | 0,7213 | -1,8 | 0,0086 |
| 8,29 | 9,082 | 0,1850 | 0,7932 | 0,8041 | -9,4 | 0,0109 |
| 11,22 | 11,489 | 0,2279 | 0,8412 | 0,8520 | -2,3 | 0,0108 |
| 14,11 | 14,291 | 0,2721 | 0,8768 | 0,8867 | -1,2 | 0,0099 |
| 17,80 | 17,674 | 0,3198 | 0,9046 | 0,9132 | 0,7 | 0,0086 |
| 22,21 | 21,493 | 0,3684 | 0,9251 | 0,9325 | 3,2 | 0,0074 |
| 21,32 | 23,297 | 0,3899 | 0,9323 | 0,9393 | -9,2 | 0,0070 |
| 26,92 | 25,881 | 0,4194 | 0,9407 | 0,9473 | 3,8 | 0,0066 |
| 25,96 | 27,573 | 0,4380 | 0,9453 | 0,9517 | -6,1 | 0,0064 |
| 32,75 | 30,665 | 0,4708 | 0,9522 | 0,9583 | 6,3 | 0,0061 |
| 30,96 | 32,250 | 0,4871 | 0,9552 | 0,9611 | -4,1 | 0,0059 |
| 37,16 | 35,991 | 0,5244 | 0,9610 | 0,9668 | 3,1 | 0,0058 |
| 36,38 | 37,255 | 0,5367 | 0,9627 | 0,9684 | -2,3 | 0,0057 |
| 41,89 | 42,716 | 0,5884 | 0,9686 | 0,9743 | -1,9 | 0,0057 |
| 47,79 | 48,526 | 0,6416 | 0,9732 | 0,9790 | -1,5 | 0,0058 |
| 54,49 | 54,753 | 0,6975 | 0,9769 | 0,9829 | -0,4 | 0,0060 |
| 61,15 | 61,599 | 0,7586 | 0,9802 | 0,9863 | -0,7 | 0,0061 |
| 67,27 | 67,813 | 0,8144 | 0,9828 | 0,9890 | -0,8 | 0,0062 |
| 74,20 | 74,437 | 0,8741 | 0,9858 | 0,9915 | -0,3 | 0,0057 |
| 82,26 | 81,510 | 0,9349 | 0,9901 | 0,9943 | 0,9 | 0,0042 |
| 86,44 | 84,657 | 0,9600 | 0,9929 | 0,9958 | 2,0 | 0,0029 |
| 91,99 | 88,856 | 0,9872 | 0,9973 | 0,9982 | 3,4 | 0,0009 |
| 92,67 | 91,697 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0 | 0,0000 |
| | | | | | $ERPM$ %= 2,74 | $\Delta YM = 0{,}0065$ |

Pentru sistemul metan-propan (fig.1) se remarcă forma deosebită a diagramelor de echilibru, cu compoziția vaporilor foarte apropiată de valoarea $Y$=1. La temperatura $T$=195,16 K, curba nu mai intersectează axa la $X$ metan = 1, amestecul prezentând un punct critic. Concordanța cu datele experimentale poate fi apreciată drept bună.

Pentru sistemul apă-amoniac s-au efectuat calcule la 4 temperaturi diferite, diagramele de echilibru corespunzătoare fiind prezentate în figurile 2 și 3. S-a pus astfel în evidență modificarea formei curbelor de echilibru la creșterea temperaturii. La teperaturi mai ridicate, $T$=449,81 K și $T$=519,31 K (fig.3), diagramele nu mai intersectează axa $X$=1, amestecurile apă-amoniac, în condițiile respective, prezentând puncte critice. La temperaturi mai joase, diagramele calculate se suprapun aproape perfect peste cele experimentale. Se observă o scădere a concordanței curbelor calculate cu cele experimentale la temperaturi mai ridicate, în cazul acestui sistem.

Sistemul bioxid de carbon-etan formează azeotrop cu maxim în presiune. Din figura 4 se observă că ecuația de stare reușește să redea în bune condiții forma curbelor de echilibru și coordonatele azeotropului. În schimb, sistemul bioxid de carbon-propan are o comportare normală (curbe de echilibru de tip lentilă), lucru pus în evidență în figura 5, fiind și el reprodus cu bune rezultate de ecuația de stare GEOS.

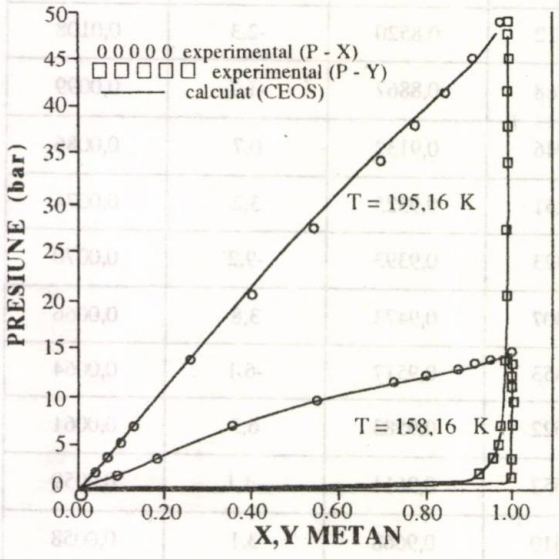



Fig. 1. Sistem metan-propan. Diagrama *P-X,Y*

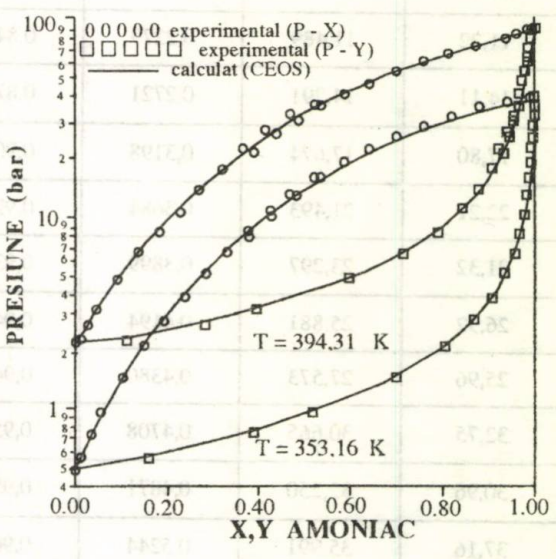



Fig. 2. Sistem apă-amoniac. Diagrama *P-X,Y*

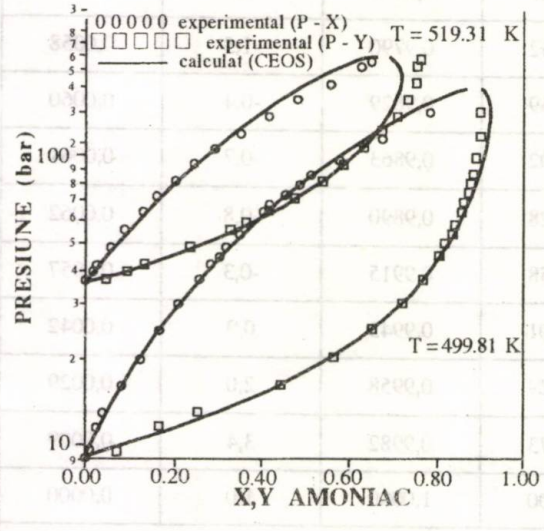



Fig. 3. Sistem apă-amoniac. Diagrama *P-X,Y*

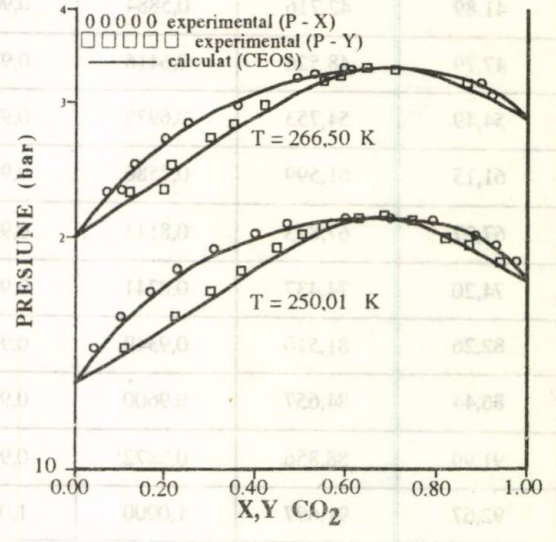



Fig. 4. Sistem $CO_2$-etan. Diagrama *P-X,Y*

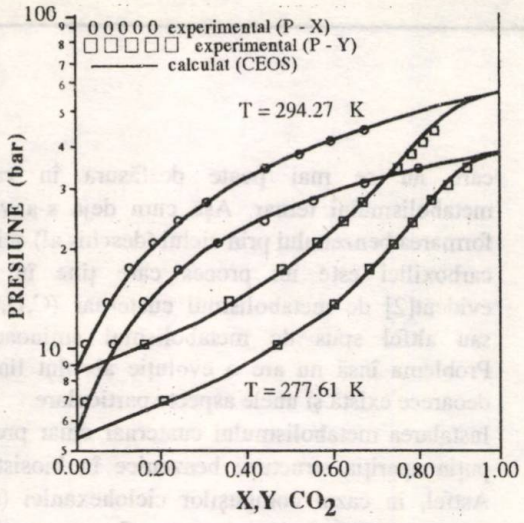



Fig. 5. Sistem $CO_2$ -propan. Diagrama *P-X,Y*

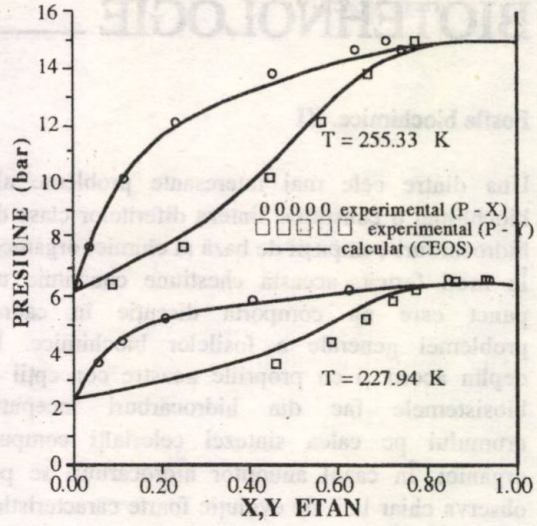



Fig. 6. Sistem $H_2S$-etan. Diagrama *P-X,Y*

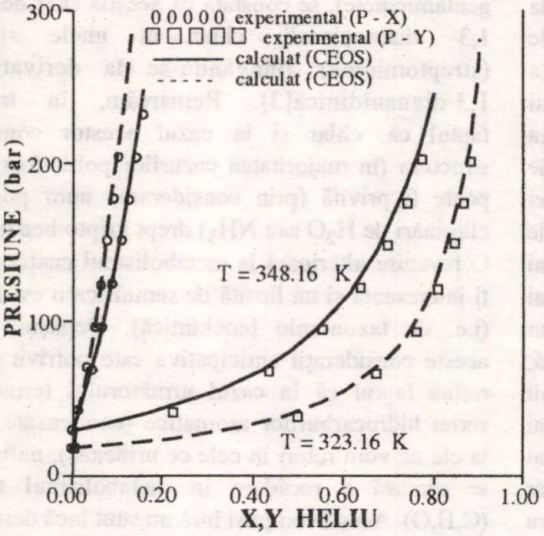



Fig. 7. Sistem heliu-propan. Diagrama *P-X,Y*

Forma diagramelor de echilibru pentru sistemul hidrogen sulfurat-etan este deosebită, ele prezentând o zonă întinsă unde compoziția lichidului este foarte apropiată de a vaporilor (fig. 6). Concordanța calculelor efectuate cu GEOS este satisfăcătoare, având în vedere problemele pe care le pune acest sistem tuturor ecuațiilor de stare.

Sistemul heliu-propan prezintă diagrame de echilibru, care nu se închid la partea superioară (fig. 7). Astfel de diagrame sunt denumite de solubilitate a heliului în propan.

În manualele elementare de chimie se afirmă simplist că la creșterea temperaturii solubilitatea gazelor scade. Această afirmație este uneori corectă, dar există și multe situații în care solubilitatea gazului crește cu temperatura. Sistemul heliu-propan ilustrează această din urmă situație, de exemplu la presiune constantă (200 bar).

Este de menționat și pentru acest sistem că ecuația de stare GEOS, reușește să redea în bune condiții comportarea sa deosebită, concordanța curbelor calculate cu datele experimentale, în figura 7, fiind foarte bună.

## Concluzii

Materialul prezentat în cadrul acestei lucrări evidențiază că utilizarea ecuației cubice generale de stare, GEOS, în descrierea echilibrelor între faze în sisteme binare, la presiuni înalte, duce la rezultate în bună concordanță cu realitatea. Această afirmație are la bază comparația efectuată cu un număr mare de date experimentale, pentru toate sistemele descrise, sisteme conținând componenți foarte diferți ca natură și comportare.

## Biliografie

1. ANDERCO, A., Fluid Phase Equilibria, **61**, 1990, p. 145
2. TREBBLE, M.A. și SALIM, P.H., Fluid Phase Equilibria, **65**, 1991, p. 59
3. ADACHI, Y., LU, B.C.-Y. și SUGIE, H., Fluid Phase Equilibria, **11**, 1983, p. 29
3. PENG, D.Y. și ROBINSON, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 1976, p. 59
5. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci., **27**, 1972, p. 1197
6. TREBBLE, M.A. și BISHNOI, P.R., Fluid Phase Equilibria, **35**, 1987, p. 1
7. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, 1986, p.303, 951
8. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **38**, 1987, p. 975
9. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. și POLING, E.B., The Properties of Gases and Liquids, 4rd Ed. McGraw-Hill Book Co., New York, 1988
10. FEROIU, V., GEANĂ, D. și LANDAUER, O., Rev. Chim. (București), **39**, 1988, p. 315
11. TREBBLE, M.A., Ph. Thesis, Calgary, 1986

Intrat în redacție: 17 II 1994

# BIOTEHNOLOGIE

## Fosile biochimice. XI

Una dintre cele mai interesante probleme ale biochimiei o constituie sinteza diferitelor clase de hidrocarburi-compuşii de bază ai chimiei organice. În mod fericit, această chestiune constituie un punct care nu comportă discuţie în cadrul problemei generale a fosilelor biochimice. În deplin acord şi cu propriile noastre concepţii şi biosistemele fac din hidrocarburi începutul drumului pe calea sintezei celorlalţi compuşi organici. În cazul anumitor hidrocarburi se pot observa chiar linii de evoluţie foarte caracteristice biosistemelor. Aşa cum s-a văzut în lucrarea [1], în cazul hidrocarburilor saturate alifatice lineare există o regulă bine stabilită a elongaţiei catenare la nivelul filogeniei. Ceva mai mult, aşa cum era şi de aşteptat, formarea hidrocarburilor se produce în mod proporţional cu valoarea potenţialului informaţional, în sensul că odată cu ridicarea evolutivă a valorii potenţialului informaţional (fie în timp, pentru acelaşi taxon, fie în lungul evoluţiei generale a biosistemelor) cresc şi posibilităţile biosistemelor de a controla sinteza tot mai complicată a unor hidrocarburi cu structuri tot mai dezvoltate. Cu alte cuvinte se constată un paralelism între seria filogenetică şi seria sintetică, organismele mai evoluate sintetizând termenii superiori ai unei serii, în timp ce organismele mai puţin evoluate vor face sinteza primilor termeni ai unei serii de compuşi chimici. Se constată chiar unele asociaţii metabolice caracteristice. Astfel pentru sinteza *n*-alcanilor (şi implicit şi a *n*-alchenelor) se constată o asociere a metabolismului carbonului şi hidrogenului cu cel al oxigenului. Sinteza n-alcanilor şi cea a acizilor graşi este o chestiune care ţine categoric de domeniul metabolismului compuşilor ternari(C,H,O) aşa cum se observă cu multă uşurinţă din examinarea chiar şi foarte superficială a spirei Lynen. Sinteza izoalcanilor, reprezentată în mod specific în biosisteme prin sinteza compuşilor izoprenici nu depăşeşte nici ea limitele metabolismului compuşilor ternari (C,H,O). Gradului de complexitate structurală a acestor compuşi metabolismul ternar pare să le ofere suficiente mijloace de realizare în cadrul biosistemelor. Este desigur aici şi o chestiune de legătură metabolică privind limita anaerobioză-aerobioză (dat fiind faptul că în biosisteme etapa aerobiotică pare a fi cea mai recentă). Trecerea însă la metabolismul hidrocarburilor aromatice constituie o etapă sintetică superioară mai dificilă, care nu se mai poate desfăşura în cadrul metabolismului ternar. Aşa cum deja s-a văzut, formarea benzenului prin ciclul (deschis al) acizilor carboxilici este un proces care ţine în mod evident[2] de metabolismul cuaternar (C,H,O,N) sau altfel spus de metabolismul aminoacidic. Problema însă nu are o evoluţie absolut lineară, deoarece există şi unele aspecte particulare.

Instalarea metabolismului cuaternar chiar precede puţin apariţia structurii benzenice în biosisteme, Astfel, în cazul compuşilor ciclohexanici (cazul multor antibiotice), cum ar fi streptomicina, kanamicinele, neomicinele, paromicinele şi gentamicinele), se constată că aceştia sunt derivaţi 1,3- diamoniacali, chiar în unele situaţii (streptomicina) ajungându-se la derivatizare 1,3-diguanidinică[3]. Remarcăm, în treacăt faptul că, chiar şi în cazul acestor compuşi, structura (în majoritatea cazurilor polihidroxilică) poate fi privită (prin considerarea unor posibile eliminări de $H_2O$ sau $NH_3$) drept kripto benzenică. O revenire ulterioară la metabolismul cuaternar ar fi interesantă şi nu lipsită de semnificaţii evolutive (i.e. de taxonomie biochimică). Depăşind însă aceste consideraţii anticipative este potrivit să se reţină faptul că în cazul următorului termen al seriei hidrocarburilor aromatice (condensate, căci la ele ne vom referi în cele ce urmează), naftalina, se constată o recădere în metabolismul ternar (C,H,O). Aceşti compuşi însă nu sunt încă destul de studiaţi, numărul celor comunicaţi fiind relativ redus. În cazul termenilor următori, fenantrenul şi antracenul, revenirea la metabolismul ternar pare a fi mult mai hotărâtă, deşi nu definitivă. Este însă şi în această situaţie o anumită diferenţă în sensul că pentru derivaţii antracenici apartenenţa la metabolismul acilonic este foarte pronunţată, cei fenantrenici având mai puţin această trăsătură. Nu este însă mai puţin adevărat nici faptul că pentru compuşii antracenici se cunoaşte cazul unui sistem trichinonic în care se includ şi structuri chinon-iminice. În orice caz multe plante şi multe vegetale aclorofiliene sunt cunoscute pentru posibilitatea sintezei derivaţilor antracenici şi naftalinici[4] pe calea sintezei acilonice. Acest fel de sinteză care este probabil primul, aşa cum sugerează repartizarea sa taxonomică (predominant în cazul vegetalelor aclorofiliene) coexistă însă cu alte căi de sinteză, care se vor dezvolta la plantele verzi mai ales la cele superioare (angiosperme).

Fenomenul este foarte caracteristic biosistemelor, aceeași zonă de reactivitate sau de sinteză fiind adesea acoperită la limită atât de calea inițială, cât și de calea nouă de sinteză sau de reacție. Această acoperire de contact este de obicei spațiul în care se pot identifica fără prea mari pericole de eroare, fosilele biochimice, având acest statut atât calea metabolică genuină cât și noua cale, care în forma inițială, constituie și ea o fosilă biochimică fiind punctul de la care începe o nouă direcție evolutivă. În acest fel sunt situații în care se poate stabili cu o relativă ușurință evoluția, să zicem, preistorică, a unei linii de sinteză în biosisteme, dar se poate stabili numai cu aproximație evoluția viitoare a acelei linii de sinteză. În orice caz direcția de principiu se poate trasa prin cele două puncte. Un asemenea caz îl constituie sinteza derivaților antracenici în biosisteme. Deci în afara vechii sinteze de tip acilonic, se constată la conifere existența unui număr elocvent de compuși hidroxi-stilbenici care prin dehidrogenare, sau uneori prin deshidratare, pot trece cu multă ușurință în derivați antracenici. Coroborând acest fapt cu o mai veche înclinație a coniferelor spre sinteza fenantrenică, un compus care pare a defini personalitatea lor metabolică, asemenea compuși nu ne pot apare decât drept începutul unei noi căi de sinteză fenantrenică prin care se renunță la vechea modalitate sintetică de tip poliizoprenic. Ceva mai mult, se cunosc chiar fosile de contact în care structura hidroxi-stilbenică este izoprenilată, așa cum se întâmplă întotdeauna când pe fondul schimbării de conduită metabolică apar scăderi de stabilitate a unora dintre căile aflate pe cale de separare. Fosila pe care o invocăm este cloroforina (vezi numărul trecut). Numărul relativ mare al derivaților hidroxi-stilbenici produși de coniferele actuale este și el un argument în favoarea faptului că acesta este momentul trecerii spre o sinteză fenantrenică după schema $C_6(Ar)-C_2-C_6(Ar) \rightarrow C_{14}Ar$ (adică fenantren). Procesul fiind la început, o suficientă cantitate din compușii sintetizați ca precursori ai fenantrenului, rămân la jumătatea drumului, procesul dehidrogenării fiind împiedicat dintr-un motiv oarecare. Noi presupunem că acest motiv ar fi formarea izomerilor trans mai stabili și care, evident, nu favorizează cursul ciclizării dehidrogenante a procesului. Este posibil ca în această etapă timpurie procesul activării compușilor trans să nu fie încă suficient de bine pus la punct. O asemenea cale de activare noi presupunem a fi trecerea prin structuri orto- sau para-benzo-chino-metanice. Dacă presupunerile noastre ar fi corecte asemenea compuși s-ar regăsi și în cazul unor plante superioare (angiosperme). Acest lucru, după cum s-a văzut, este adevărat. Iată însă că se pune problema finalității procesului. Căci existența precursorilor în absența (cel puțin la un moment dat) a produșilor de reacție ar fi un nonsens. Și iată că o asemenea stare de lucruri se poate descrie în realitate. Suntem adică în situația de a observa existența unor derivați fenantrenici a căror prezentare se face în figura 1.

Compușii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor:

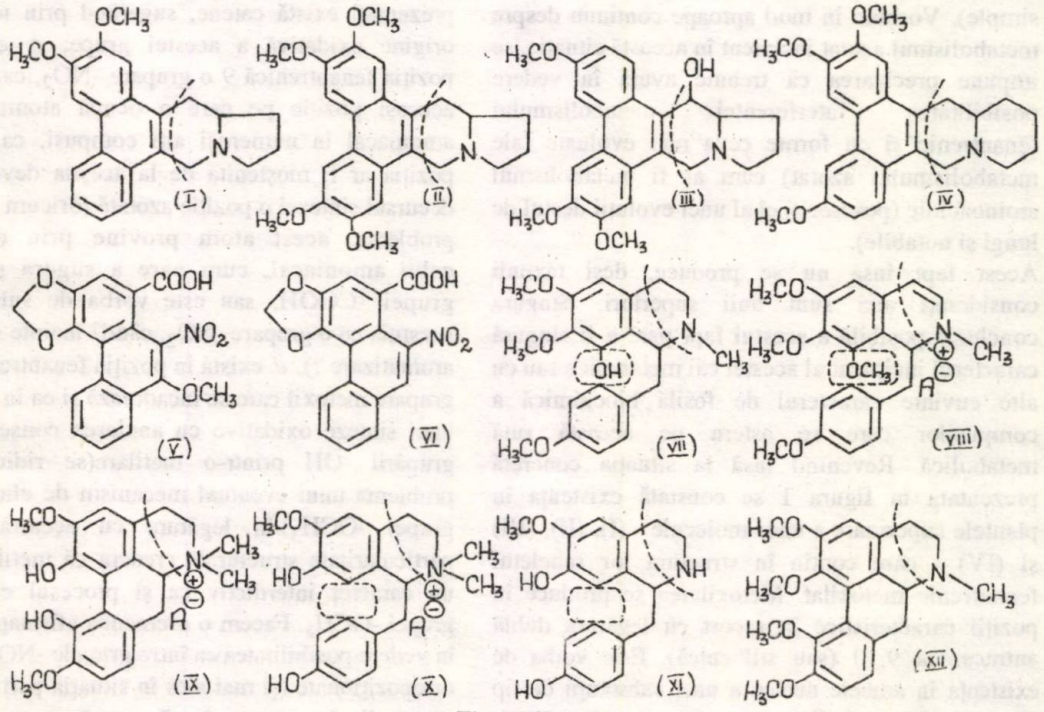


Figura 1

(I)-tilocrebrina, din Tylophora crebriflora; (II)-tiloflorina, din Tylophora asthmatica; (III)-tiloflorinina, tot din Tylophora asthmatica; (IV)-criptopleurina, din Crioptocarya pleurosperma; (V)-acidul aristolohic-I şi (VI)-acidul aristolohic-II, ambele sintetizate de Aristolochia sp.; (VII)-corpaverina, din Cordalys aurea; (VIII)- tacatonina, din Thalictrum thumbergii; (IX)-magnoflorina, din Aristolochia sp. şi Magnolia sp.; (X)-magnocurarina, din Magnolia sp.; (XI)-coclaurina, din Cocculus lauriflorius şi (XII)-artabotrina, din Cordalys sp.şi Glaucinum sp. Se observă, fără nici o dificultate, că toţi compuşii prezentaţi în figura 1: *a.* aparţin metabolismului angiospermelor; *b.* aparţin metabolismului cuaternar(C,H,O,N), sau, mai precis vorbind, aparţin metabolismului azotat. Trecând peste finalitatea fiziologică a acestor compuşi, pentru moment (care în fond este determinantă pentru sinteza şi structura lor) se poate face constatarea că toţi aceşti compuşi sunt de fapt derivaţi simpli care se încadrează în două clase: nitro-derivaţii şi aminoderivaţii (nemetilaţi sau cu diferite grade de metilare, saturaţi sau nesaturaţi în raport cu atomul de azot). Acest fapt, apartenenţa la clase de compuşi ai azotului care angajează molecule simple ($NH_3$ sau $HNO_3$), este în deplină concordanţă cu faptul că este vorba de o asociere destul de recentă a metabolismului azotat cu cel fenantrenic. Este deci vorba de un grup de fosile de contact din etapa edificării sintezei stilbenice a fenantrenului, în asociere cu metabolismul azotat (în formele sale cele mai simple). Vorbind în mod aproape continuu despre metabolismul azotat incipient în această situaţie, se impune precizarea că trebuie avută în vedere posibilitatea interferenţei metabolismului fenantrenic şi cu forme ceva mai evoluate (ale metabolismului azotat) cum ar fi metabolismul aminoacidic (posesor şi el al unei evoluţii destul de lungi şi notabile).

Acest fapt însă nu se produce, deşi taxonii consideraţi aici sunt unii superiori. Singura concluzie posibilă a acestui fapt pare a fi singură caracterul incipient al acestei căi metabolice sau cu alte cuvinte caracterul de fosilă biochimică a compuşilor care se aştern pe această rută metabolică. Revenind însă la situaţia concretă prezentată în figura 1 se constată existenţa în plantele superioare a unor molecule - (I), (II), (III) şi (IV) - care conţin în structura lor scheletul fenantrenic metoxilat. Metoxilarea se produce în poziţii caracteristice în raport cu legătura dublă antracenică 9,10 (sau stilbenică). Este vorba de existenţa în ambele nuclee a unei substituţii de tip "hidroxi stilbenic" adică o prezenţă a grupelor $-OCH_3$ în poziţiile para faţă de legătura dublă 9,10, întocmai ca în stilbenii hidroxilaţi deja cunoscuţi. Apar şi metoxilări orto faţă de aceştia.În orice caz aceste foste prezenţe -OH în poziţia para ar putea fi rezultatul unui mecanism de formare, metilarea anulând identitatea grupelor -OH după depăşirea etapei ciclizante a sintezei. Se mai remarcă, de asemenea, faptul că atomul de N este total alchilat prin participarea la structura a două cicluri vecine a căror existenţă o face posibilă şi o condiţionează. Se poate afirma că este vorba de unii derivaţi fenantrenici(ciclici) ai amoniacului, deci o situaţie relativ simplă dacă nu chiar foarte simplă, din punctul de vedere al metabolismului azotat-metabolism amoniacal. Se va observa în figura 1 existenţa unor săgeţi punctate amficefale arcuite prin care se operează delimitarea "teritorială" dintre elementele de metabolism antracenic şi cele de metabolism azotat.

Dar în afara compuşilor care conţin în structurile lor zone fenantrenice există şi compuşi -(V) şi (VI)- care sunt ei însuşi pur şi simplu molecule de fenantren, care conţin numai substituenţi. Aceşti doi compuşi, acizii aristolohic-I şi respectiv II, se caracterizează prin poziţii foarte semnificative ale substituenţilor lor: *a.* există o fostă grupare -OH în poziţia para faţă de legătura 9,10 (legătura stilbenică) care se învecinează în poziţia orto cu o altă fostă grupare OH, ambele blocate metilenic (derivativizare prin $CH_2O$) în mod protector anti ortochinonic; *b.* există o grupare -COOH într-o poziţie în care la mulţi alţi compuşi din cei prezentaţi există catene, sugerând prin urmare o origine oxidativă a acestei grupe; *c.* există în poziţia fenantrenică 9 o grupare $-NO_2$, care ocupă aceeaşi poziţie pe care o ocupă atomul de N amoniacal în numeroşi alţi compuşi, ca şi cum poziţia ar fi moştenită de la aceştia devenind în decursul sintezei o poziţie azotată (oricum se ridică problema: acest atom provine prin oxidarea celui amoniacal, cum pare a sugera prezenţa grupei -COOH, sau este vorba de substituirea acestuia cu o grupare $-NO_2$; când? înainte sau după aromatizare ?); *d.* există în poziţia fenantrenică la o grupare metoxil care se încadrează şi ea în modelul unei sinteze oxidative cu anularea consecutivă a grupării -OH printr-o metilare(se ridică chiar problema unui eventual mecanism de eliminare a grupei $-OCH_3$).În legătura cu această ultimă particularitate structurală credem că metilarea are un caracter interdictiv ca şi procesul eliminării grupei $-OCH_3$. Facem o asemenea afirmaţie având în vedere posibilitatea ca între grupele $-NO_2$ şi -OH ortopoziţionate (şi mai ales în situaţia particulară a structurii fenantrenice) să apară o reacţie de

izomerizare prototropă cu formarea consecutivă a unui -orto-aci-nitro-derivat. Inutil să mai afirmăm că acest derivat 9,10 antrachinonic ar fi susceptibil de o foarte ușoară eliminare (hidrolitică eventual), a grupei $-NO_2$. Acesta ar fi și el un argument în sprijinul caracterului obligatoriu al grupei $-NO_2$ pentru activitatea fiziologică (antibiotică) a acestor compuși. În fine să mai observăm pentru cazurile de până acum (ceea ce se va observa și în viitor) faptul că pozițiile 9,10 mult mai reactive sunt stabilizate substitutiv (uneori ambele, dar cel mai des poziția 9). În privința structurii acidului aristolohic-I, cu referire la gruparea $-O-CH_3$ se remarcă faptul că în această poziție se anulează o grupă -OH prin metilare, punând cap existenței unui centru de reactivitate mare, care se va regăsi la mulți compuși izolați din Cordalys sp. Revenind însă la chestiunea de bază să remarcăm în figura 1 existența a doi compuși 9,10 dihidrofenantrenici. Este vorba de compusul (IX)-magnoflorina și compusul (XII) - artabotrina, care sunt, în opinia noastră, dovada formării structurii antracenice prin dehidrogenare ciclizantă. Ceea ce este deosebit de semnificativ în acest sens este faptul că în cazul compusului (IX) se constată că el se găsește ca și acizii aristolohici în Aristolochia sp. ceea ce îl recomandă ca pe un autentic precursor al acestora. Acest compus este însă deosebit de important și prin faptul că el este de asemenea sintetizat în Magnolia sp. în care se constată prezența unui precursor al său, compusul (X) - magnocurarina. Acesta, ca și compușii(VII),(VIII) și (XI), este susceptibil de a forma structuri de tipul magnoflorinei. Formarea structurilor hidrofenantrice decurge fie prin deshidratare sau demetoxilare-compușii (VII) și (VIII)- fie prin dehidrogenare-compușii(X) și (XI)-. După cum se poate observa, în figura 1 sunt următoarele categorii de compuși:*a.* compuși fenantrenici propriu-ziși, cum sunt compușii (V) și (VI); *b.* compuși care conțin nucleu fenantrenic condensat cu alte două nuclee heterociclice, cum sunt compușii (I),(II),(III) și (IV); *c.* compușii 9-10 dehidrofenantrenici azotați, cum sunt compușii (IX) și (XII); *d.* compuși azotați(mono,-di-sau ne-substituiți la N) care se pot transforma în compuși 9-10 dihidrofenantrenici prin dehidrogenare, cum este cazul compușilor (X) și (XI) sau prin deshidratare, cazul compusului (VII), sau prin demetoxilare (eliminare de $CH_3OH$), cazul compusului (VIII). În cazul acestei ultime categorii de compuși în figura 1 procesul eliminativ al ciclizării a fost marcat prin cercuri sau elipse punctele care cuprind părțile eliminate: H+H;-OH+H sau $-OCH_3$+H). Precizăm că aceste procese ciclizante pot fi considerate atât ca modalități teoretice cât și ca posibilități teoretice propriu-zise. Atunci când apreciem că ciclizarea ar decurge în mod teoretic printr-unul din procesele menționate (dehidrogenare, dehidratare, demetoxilare) avem în vedere posibilitatea ca mecanismul de reacție să nu fie cel direct ci sa decurgă prin anumiți intermediari, chiar dacă rezultatul global este același. De asemenea în figura 1 s-au folosit săgeți punctate amficefale care separă zonele structurale fenantrenice de cele nefenantrenice. Observăm însă faptul că în cazul tuturor compușilor prezentați, începând cu compusul (VII), viitoarea poziție fenantrenică 9 este ocupată de un atom de azot care este component al unui ciclu. Nu este exclus ca această substituție să aibă un caracter interdictiv pentru formarea unei legături duble(care evident, ar adopta configurația trans, nefavorabilă procesului ciclizării). Ceva mai mult, aromatizarea ciclului azotat prin formarea unei structuri izochinolinice, favorizează închiderea celui de al treilea ciclu benzenic al fenantrenului, antrenând coplanaritatea grupei $CH_2$ cu structura astfel formată. Rotația liberă în jurul legăturii $CH_2$ cu gruparea fenil fiind, de asemenea, de natură să favorizeze procesul eliminării ciclizante. Într-un anumit fel compușii (X), (IX), (VI) și (V) formează un clișeu continuu de sinteză, trecerea de la compușii de tip (X) la cei de tip (IX) fiind posibilă deoarece ambele tipuri se găsesc într-un foarte mare număr de specii de Magnolia, așa după cum trecerea de la compuși de tip (IX') la cei de tip (V) este de asemenea posibilă având în vedere că acești compuși se găsesc la rândul lor într-un mare număr de specii de Aristolochia. Înainte însă de a trece la examinarea mai detaliată a posibilului mecanism de trecere de la structurile benzoil-dihidro-chinolinice (de cele mai multe ori mono și mai rar - dimetilate) la cele fenantren-chinolinice este util să fie considerată și problema conexă a structurilor 9-10 fenanantrochinonice. În mod sintetic (și deci foarte simplificativ) această problemă este ilustrată în figura 2.

În ordinea prezentării lor compușii sunt următorii: (XIII) -papaverină, din Papaver somniferum;(XIV) -xantalină, din Papaver somniferum; (XV)-liriodendrină, din Liriodendron tulipifera; (XVI)-pilochinonă, din Streptomyces pilosus; (XVII)-laudanosină, din Papaver somniferum; (XVIII)-laudanidină, din Papaver somniferum; (XIX)-sugiol, din rășina de Junniperus communis; (XX)-xantopterol, din rășina de Junniperus communis; (XXI) - roileanonă, din Inula roylena; (XXII)-9-acetoxi-roileanonă, din Inula roylena și (XXIII) - 9-dehidro-roileanonă, din Inula roylena. În cazul

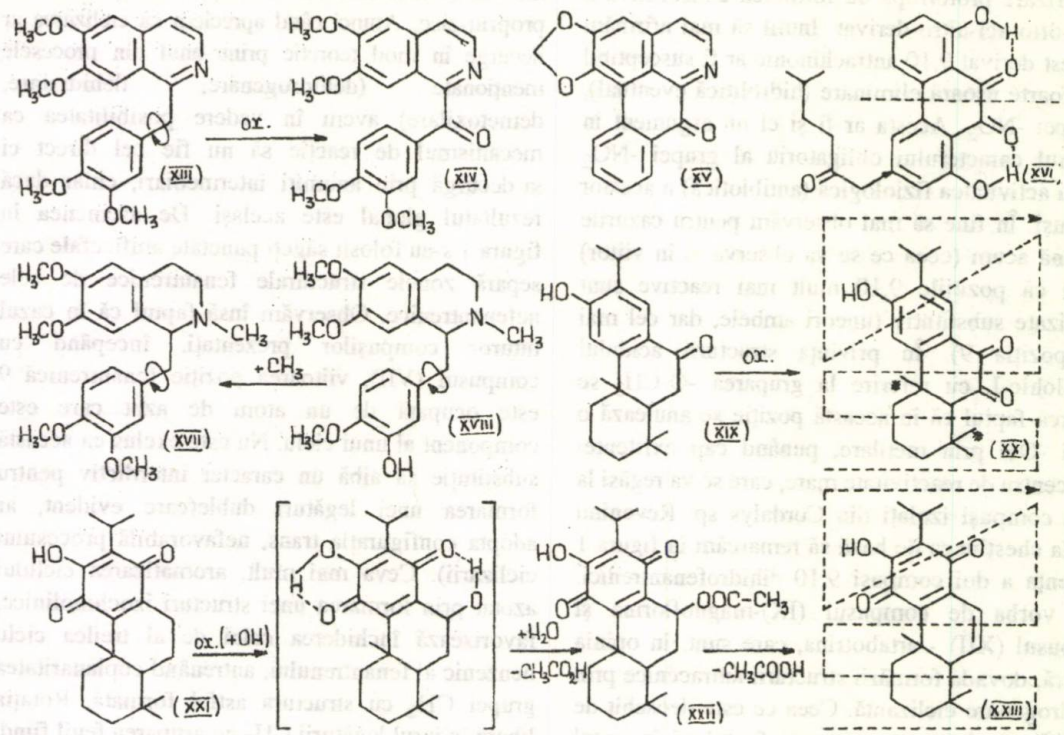


Figura 2

structurilor izochinolinice se poate observa că una din liniile de sinteză a unor derivați ai 9,10-fenantrachinonei poate porni de la derivați benzoilici ai izochinolinei. Pentru finalul sintezei, așa cum se observă în formele compusului (XIII), exista un element structural particular. Este vorba de rotația liberă în jurul legăturii C-C care unește structura fenilică și cea metilenică, reprezentată în figura 2 prin săgeata circulară. Desigur, mai există în aceeași formulă încă o asemenea legătură simplă, care permite rotație liberă în jurul axei sale(între structura izochinolinică și gruparea -$CH_2$-), dar importanța ei pentru fenomen fiind minoră, ea nu a făcut obiectul unei evidențieri speciale. Importanța legăturii în cauză constă în faptul că permite explicarea formării a două tipuri de compuși după cum procesul dehidrogenării ciclizante fixează una sau alta dintre structuri. Este vorba de structuri de tipul compușilor (IX) sau (XII) în care cele de două grupe -OH orto poziționate (metilate sau nu) sunt imediat vecine legăturii C-C formată prin dehidrogenarea ciclizantă. Celălalt tip de structură (și în natură se cunosc multe de acest fel) prezintă cele două grupe -OH orto poziționate (reciproc) într-o poziție cu un atom de carbon mai îndepărtate de legătura C-C formată prin dehidrogenarea ciclizantă. Să constatăm că această ultimă poziție caracterizează structurile compușilor(I), (II), (III) și (IV) ceea ce sugerează faptul că mecanismul preconizat pentru compușii benzoil-izo-chinolinici și dehidro- izochinolinici ar putea fi mult mai general. În orice caz formarea după compusul (XIII) a compusului (XIV) în același taxon (Papaver somniferum) dovedește existența unei conduite sintetice oxidative, care tinde să aibă ca rezultat formarea unui derivat de tip fenantrachinonic, deoarece dehidrogenarea ciclizantă conduce la formarea unui asemenea compus, cum este compusul(XV). În seria (XIII), (XIV) se constată o succesivă accentuare a coplanarității celor trei structuri ciclice inițiale. Examinarea structurii compusului(XV) permite concluzia incontestabilă a existenței unei structuri 9,10-fenantrachinonice (înlocuirea teoretică a atomului de N prin cel de O, cu care de altfel are o anumită echivalență, face această afirmație deosebit de vizibilă. Este însă de reținut faptul că sinteza acestei structuri poate decurge pe mai multe căi dar că această cale are un curs anticipativ, în sensul că pozițiile chinogene sunt oxidate înaintea formării structurii fenantrenice. Așa cum se observă din exemplele de mai sus, întâi apar grupele CO(sau echivalente lor C=N-) și apoi structura fenantrenică. Compușii (XXVII) și (XXVIII) susceptibili de a fi precursori ai compușilor (XIII) și (XIV) se formează în cadrul metabolismului aceluiași sistem (Papaver somniferum) și constituie la rândul lor punctul de plecare al unei reacții imediate de ciclizare dehidrogenantă, analoagă celei de mai sus, dar care conduce în prima etapă la derivații dihidrogenantrenici respectivi (cunoscuți de

asemenea în număr foarte mare). Așa cum se observă, aceleași legături, care permit rotația liberă, există (și explică formarea și în acest caz a două tipuri de compuși). Inutil să mai subliniem formarea metilantă a compusului (XVII) din compusul (XVIII) așa cum se producea formarea oxidantă a compusului (XIV) din compusul (XIII). Fără a putea, pentru moment să ne-o explicăm, noi în fapt constatăm, în momentul de față, importanța pentru biosisteme a structurii 9,10 fenantrachinonice. O asemenea dovadă credem că o constituie și existența compusului (XVI)-pilochinona care este deosebit de interesantă din mai multe puncte de vedere. În primul rând pilochinona este interesantă prin faptul că este produsă de un taxon inferior (Streptomyces pilosus) ceea ce sugerează faptul că ne găsim în prezența unui arhetip structural. De asemenea în sensul caracterului său arhaic pledează și faptul că este un compus care aparține metabolismului ternar (C,H,O), fapt care îl separă de compușii prezentați până în momentul de față. El este totodată și o fosilă de contact deoarece, așa cum se observă, este un compus în care se întâlnesc elemente ale metabolismului fenantrenic, dar și ale metabolismului izoprenic (evident catena diizoprenică este alterată de procesele oxidative generale prin care compusul a trecut în ultima etapă a sintezei sale). Opinăm că în locul atomului de oxigen, tot legat prin legătura dublă, a fost un atom de carbon dimetilat care ulterior a fost eliminat prin oxidare. Formarea scheletului fenantrenic decurge, fără îndoială, prin condensarea unui derivat heptaacetilic de tipul $CH_3$-$(CO\text{-}CH_2)_6$-COOH care apoi suferă cuvenitele izomerizări, hidroxilări, alchilări etc. într-o manieră care a fost deja descrisă. În afara încadrării sale în cadrul fosilelor de contact (fenantreno-izoprenic) compusul (XVI) este deosebit de interesant și prin faptul de o extremă raritate al formării a două cicluri chelatice prin două $L_H$ (legături de hidrogen). Aceste $L_H$ au un rol stabilizant asupra structurii chinonice. Compusul poate fi considerat ca făcând parte din categoria chinhidronelor intramoleculare și are, desigur, și un anumit potențial complexogen. În această privință ar trebui considerată și posibilitatea formării chinonei izomere prin migrarea prototropă a atomilor de H pe direcția $L_H$. O asemenea chinonă ar avea în toate cele trei nuclee o repartizare orto chinoidă a legăturilor duble, nici unul din cele trei nuclee, nefiind propriu-zis benzenic (în sensul alternației continue a legăturilor duble cu cele simple). De asemenea, exceptând catena laterală, compusul prezintă o simetrie binară notabilă (exprimată printr-un plan de simetrie care separă cele două grupe CO și cele două nuclee benzenice purtătoare de grupe OH). Apreciem că dintre toți compușii prezentați, pilochinona exprimă în modul cel mai vizibil interesul arhetipal al biosistemelor pentru structura 9,10 fenantrochinonică. Apartenența sa la metabolismul ternar (C,H,O), cu mare probabilitate la cel aciloinic, precum și prezența într-un taxon vegetal, aclorofilian sunt argumente deosebit de puternice în acest sens. Totuși, odată cu apariția (în cursul evoluției biosistemelor vegetale) a unei noi (dar mai restrictive) posibilități de formare a structurii fenantrenice, tendința de formare a structurii 9,10 fenantrachinonice se menține. Este cazul formării scheletului perhidrofenantrenic prin polimerizarea ciclizantă a izoprenului. O asemenea situație este vizibilă în cazul compusului (XX) care este o 9,10-fenantrachinonă cu unul din nucleele benzenice laterale total hidrogenate. Spunând total hidrogenat trebuie să se înțeleagă că nucleul aromatic a fost dehidrogenat în timp ce al doilea nucleu (despre care se spune că este hidrogenat), nu a putut atinge starea de aromatizare tocmai datorită imposibilității de a fi dehidrogenat ca urmare a existenți unei grupări metil-angulare și a existenței unei poziții dimetilate (marcate în figură prin asteriscuri). Se pare că imposibilitatea aromatizarii a făcut ca în nucleul în discuție să nu se instaleze nici o legatură dublă, deși ar fi existat două poziții în care ar fi putut să fie formată. De asemenea este deosebit de semnifiv faptul că derivatul (XX) este rezultatul unei sinteze progresive care vine dinspre nucleul aromatic. Compusul (XX)-dicetonic-, provine din compusul (XIX)-monocetonic-, formându-se, evident, printr-un proces oxidativ. Concluzia se sprijină pe faptul că ambii compuși se găsesc în același taxon (Junniperus communis). Prin urmare acest compus al metabolismului ternar și anume al celui izoprenic, se întâlnește la un taxon superior celui anterior (Strptomyces pilosus), adică la un gimnosperm. El este rezultatul unor condiții de reacție oxidative. Ceea ce este interesant este faptul că aceleași condiții oxidative aplicate aceluiași metabolism ternar, izoprenic, se regăsesc și la unii taxoni încă și mai evoluați(angiosperme) care pe această cale sintetizează compuși strâns înrudiți cu cei prezentați mai sus. Este vorba despre compuși (XXI), (XXII) și (XXIII) toți sintetizați de Inula roylena. În cazul compușilor (XX) și (XXIII) aparținând aceluiași metabolism, dar la mari grupe taxonomice foarte diferite, în figura 2 au fost trasate prin săgeți amficefale frânte limitele unităților izoprenice constitutive. În acest fel a fost marcată, odată mai mult, continuitatea metabolică exprimată prin existența compușilor discutați. În privința ultimilor trei compuși este necesar să se

reţină faptul că ei constituie termenii unei serii de reacţie. Înainte de a face succinta prezentare a acestei serii mai este necesar să se reţină faptul că toţi aceşti trei compuşi au, ca şi compusul(XX), o grupare OH în aceeşi poziţie orto în raport cu radicalul izopropilic. Acest fapt ilustrează, în concepţia noastră, existenţă unui mecanism sintetic comun. De asemenea din structura compuşilor(XXI),(XXII) şi (XXIII) reiese faptul că după apariţia acestei grupe -OH a apărut structura para-benzochinonică a nucleului. Observăm în legătură cu acest fapt că trecerea la aceste angiosperme determină un alt curs al metabolismului oxidativ prin care starea chinonică se instalează în primul nucleu şi este parachinonică (în cazul precedent ea se istala - e drept incomplet - în al doilea nucleu şi era ortochinonică).În fine să observăm că în cazul compusului (XXII) este vorba despre un proces oxidativ aplicat compusului (XXI). Această oxidare se produce exact în poziţia în care începe oxidarea fenantrachinonică a compusului (XIX). Formarea compusului (XXIII) prin eliminarea $CH_3COOH$ sau $H_2O$ după hidroliza grupei acetil, nu mai este o problemă. Este însă posibil ca grupa acetil să aibă un anumit sens restrictiv, deoarece formarea unei grupe OH prin înlăturarea hidrolitică a grupei acetil, ar conduce la amplificarea procesului oxidativ. Formarea compusului (XXIII) dovedeşte însă faptul că mersul planificat al sintezei este altul. În mod global se constată că cei doi compuşi (XX) şi (XXIII) sunt de fapt două chinone izomere, astfel încât putem spune că prin prisma acestei situaţii, metabolismul ternar izoprenic tendinţa sintezei structurilor fenantrenchinonice se opreşte la limita dintre gimnosperme şi angiosperme. Continuarea va fi însă posibilă în cazul angiospermelor în cadrul metabolismului cuaternar (C,H,O,N) la care vom reveni.

## Bibliografie


1. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.10,1992, p.665
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **42**, nr.1-3,1991, p.132
3. ZOTTA, V., Chimie Farmaceutică, Ed.Medicală, Bucureşti, 1985,p.98
4. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.11,1993, p.1009


M. ZAMFIR


REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. România Filiala sector IV
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

海光儀器

Haiguang Instrument

# Beijing Haiguang Instrument Company

**VI - 2000 AFS**

| Elemente analizabile | Limita de detectie (g/mL) | Limita de identificare (g/mL) |
|---|---|---|
| As,Sb,Bi Hg,Se,Te | $1x10^{-11}$ | $1x10^{-10}$ |
| Sn,Ge,Pb | $1x10^{-10}$ | $1x10^{-9}$ |
| Hg(vapori reci) | $1x10^{-12}$ | $1x10^{-11}$ |

**Avantajele Spectrometrului de Fluorescenta Atomica VI - 2000 AFS**

1. **Interferenţe spectrale minime;**
2. **Interferenţe chimice minime;**
3. **Reproductibilitate înaltă;**
4. **Sensibilitate mare;**
5. **Domeniu larg de liniaritate al răspunsului;**
6. **Analiza rapidă a probei.**

**CHIMINFORM DATA S.A.**, în colaborare cu firme specializate, realizează etichete și ambalaje din diferite tipuri de hârtie și carton (din trei straturi, cinci straturi, microondule, duplex), neimprimate sau cașerate cu hârtie imprimată, în una sau mai multe culori sau în policromie.

Datorită prelucrării pe calculator a imaginilor și textelor, se poate reproduce orice comandă solicitată de beneficiar. De asemenea, se execută, la cererea beneficiarului, proiectarea tehnologică și design-ul etichetei sau ambalajului în acord cu produsul care se ambalează.

Specialiștii noștri vă stau la dispoziție cu sugestii și soluții pentru ambalarea în condiții optime de prezentare și protecție a produselor Dvs.

Aspectul estetic deosebit, realizat prin tipărirea pe hârtie de calitate superioară, lăcuită, precum și materialele-suport utilizate care asigură rezistența necesară în condițiile solicitate de transport, conferă ambalajului competitivitate pe piața internă și internațională, contribuind la prezentarea și desfacerea produselor Dvs.

Vă informăm că o gamă largă din ambalaje astfel realizate care sunt expertizate și omologate de instituții românești recunoscute pe plan internațional, se exportă în S.U.A, și în alte țări.

Termenul de realizare a ambalajului dorit este de numai câteva zile de la primirea comenzii, plata la livrarea mărfii și, la cerere, se poate asigura transportul la beneficiar.

În cadrul acțiunilor de promovare a acestei activități, societatea a organizat recent o întâlnire cu factorii de decizie pentru a cunoaște interesul unor potențiali beneficiari și a prezentat oferta în detaliu. Cu această ocazie, s-a prezentat la sediul societății, în ziua de 24 august 1994, o expoziție cu tipurile de ambalaje realizate până în prezent, care rămâne deschisă în continuare pentru cei interesați.

Relații suplimentare se pot obține la telefon: 637.22.01 sau fax: 312.31.60, între orele 8 -16.

**Adresa societății este:**
**CHIMINFORM DATA S.A. Calea Plevnei, nr. 139, cod 77131**
**București, sector 6, C.P. 12–202**

# TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

## PETROBRAZI S.A.

*Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ*

*fondat în 1934*

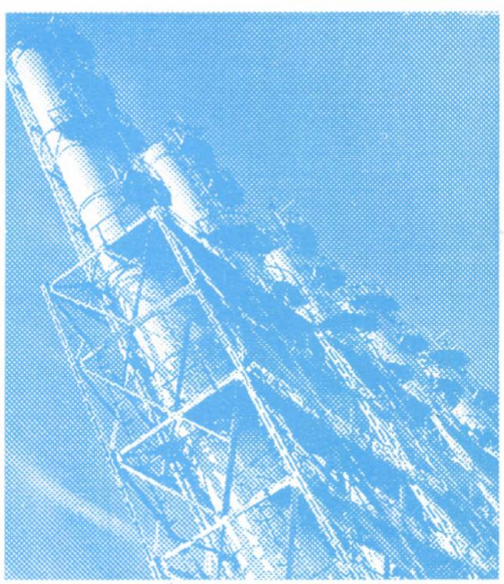
## *Produce şi livrează:*

### PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

### PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



*Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională*

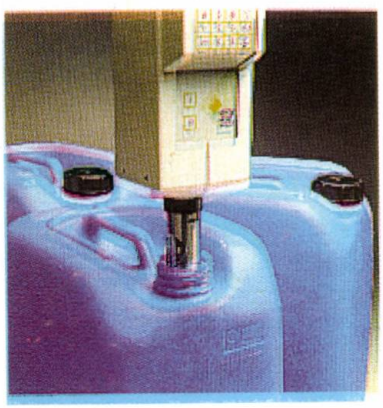
***2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA***

***Telefon: +40-(0) 44-14 31 21***
***Fax: +40-(0) 44-12 66 26***
***Telex: 19343 petrob***

# METTLER - TOLEDO

METTLER TOLEDO

vă oferă:



- VISCOZIMETRE ROTAȚIONALE TIP BROOKFIELD de laborator și portabile,

- SISTEME INDUSTRIALE DE MĂSURĂ ȘI CONTROL ALE VISCOZITĂȚII.

2004 OKT 13

prin:

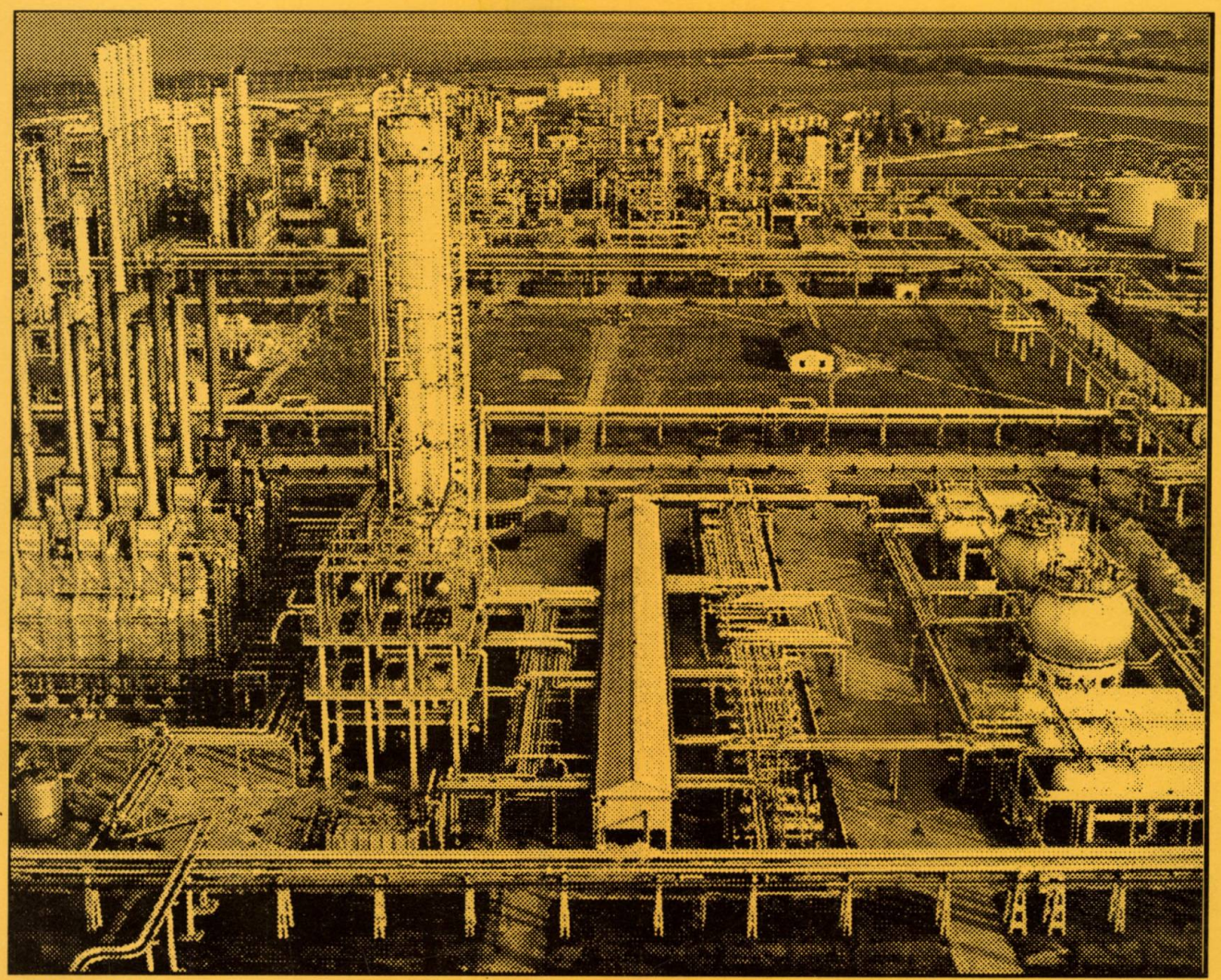
## O.F. Systems srl

Str. AL. ŞERBĂNESCU Nr. 25
Bloc 7N, Etaj 3, Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI, ROMÂNIA
Telefon: 40-1-212 07 27
40-1-212 10 69
40-1-212 10 70
Fax: 40-1-212 08 31

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

septembrie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(9) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

9 '94

# REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

# PETROLEXPORTIMPORT S.A.
# Bucharest - Romania

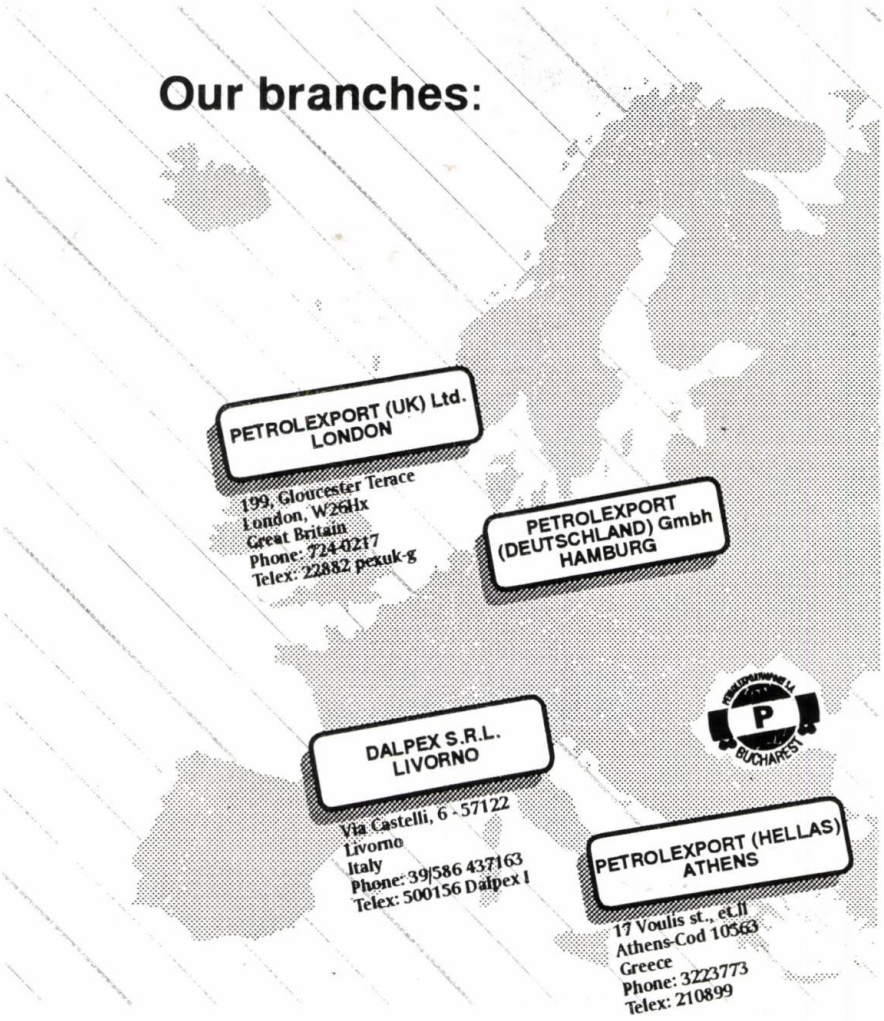
**Established in 1948 as state organisation for foreign trade. An independent company from 1st of January 1991.**

**Our company is an independent foreign trade company in Romania and is the sole exporter of petroleum products and importer of crude oil.**

**Exports include special lubricants, additives and other petroleum products.**

**PETROLEXPORTIMPORT S.A. also carries out switch and swap operations, and crude oil processing in Romanian refineries.**

## Our branches:




1 - 3 Magheru, BUCHAREST - ROMANIA
Phone: (40) 1/ 613 30 45
Fax: (40) 1/ 615 65 50
Telex: 11519 PETEX R

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

septembrie 1994
vol. 45, pag. 749 - 836
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (9) 749 - 836 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

9

P.PETROV, L.OLARIU şi I.BOC — 753-755 Coloranţi reactivi ftalocianinici conţinând grupe N-metilol-imino-bis-propionamidice

N.ANTOHE, G.SURPĂŢEANU, S.CREŢU, E.TUFAN, M.POPA şi V.LUPU — 756-761 Reacţiile izotiocianaţilor aromatici cu esterul etilic şi glicolic al acidului ε-aminocapronic

E.POPA — 762-768 Derivaţi ai *p*-α-cumilfenolului. VI.Obţinerea şi transpoziţia Claisen a unor eteri alilici ai *p*-α-cumilfenolului

D.KOHN, M.ŞORA şi D.GABOR — 769-773 Studii privind concentrarea soluţiilor apoase de pentaeritrită şi formiat de calciu

D.AXENTE, M.ABRUDEAN şi A.BALDEA — 774-780 Obţinerea şi purificarea hexafluorurii de sulf

V.COMAN, C.MĂRUŢOIU, G.MARCU şi R.GRECU — 781-785 Obţinerea şi caracterizarea silicagelului R modificat chimic. I. Silicagel R *n*-octil

M.ŞTEFĂNESCU şi V.SASCA — 786-790 Studiu cinetic asupra reducerii cu hidrogen a CuO şi $CuCr_2O_4$ din sisteme oxidice de tipul $Cr_2O_3$ .CuO I. Reducerea fazei de CuO

V.RUSU şi D.DRAGOŞ — 791-796 Metoda cinetică de determinare a oxidului de carbon din aer cu combinaţia de argint a acidului *p*-sulfamidofenoxiacetic

T.ROŞU şi D.NEGOIU — 797-802 Fenomene de transport electric specifice combinaţiilor complexe de tipul $M_xHgI_4$. IV

I.IONESCU, D.CIOROIANU şi V.SĂVESCU — 803-807 Date de echilibru lichid-vapori în sisteme binare formate din etanol, *i*-propanol şi dietilacetalul acetaldehidei

C.ANGHEL şi V.D.ANGHEL — 808-814 Model generalizat de analiză a sedimentării în câmp centrifugal

D.DOBRINESCU — 815-822 Reducerea consumurilor de agenţi termici prin retehnologizarea sistemelor de schimbătoare de căldură

M.SURMEIAN, D.GEORGESCU şi V.V.COŞOFREŢ — 823-826 Determinarea simultană a paracetamolului şi cafeinei prin spectrofotometrie de absorbţie UV-derivată. Studiu comparativ a două metode de derivare

SCURTE COMUNICĂRI

R.M.ION — 827-828 Studiul efectului de fotosensibilizator al tetranaftilporfinaţilor metalelor divalente

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ: PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ŞI MEDICAMENTE NATURALE NOI

Anunţ 835 • Biotehnologie 829 • Recenzii 836

# CONTENTS


P.PETROV, L.OLARIU, I.BOC
**Phthalocyanine-Based Reactive Dyes Containing *n*-Methylol-Imino-bis-Propionamide Groups** 753

N.ANTOHE, G.SURPĂȚEANU, S.CREȚU, E.TUFAN, M.POPA, V.LUPU
**Aromatic Isothiocyanates Reactions with ε-Amino-capronic Acid Ethylic and Glycolic Ester** 756

E.POPA
***p*-α-Cumylphenol Derivatives. VI. Preparation and Claisen Transposition of Certain Allyl Ethers of *p*-α-Cumylphenol** 762

D.KOHN,M.SORA, D.GABOR
**Studies Concerning the Pentaerythritol and Calcium Formiate Aqueous Solutions Concentration** 769

D.AXENTE, M.ABRUDEAN, A.BALDEA
**Sulphur Hexafluoride Preparation and Purification** 774

V.COMAN, C.MĂRUȚOIU, G.MARCU, R.GRECU
**Chemically Modified R-Silicagel Preparation and Characterization** 781

M.ȘTEFĂNESCU,V.SASCA
**A.Kinetic Study On Hydrogen Reduction of CuO and $CuCr_2O_4$ in the $Cr_2O_3 \cdot CuO$ Type Oxide Systems.I. CuO Phase Reduction** 786

V.RUSU, D.DRAGOȘ
**A Kinetic Method for Determining the Carbon Oxide in the Air with the Silver Combination of the *p*-Sulphamidophenoxyacetic Acid** 791

T.ROȘU, D.NEGOIU
**Electric Transport Phenomena, Specific to the Complex, $M_xHgI_4$ - Type Combinations.IV** 797

I.IONESCU, D.CIOROIANU, V.SĂVESCU
**Liquid-Vapor Equilibrium Data in the Binary Systems Made up of Ethanol, *i*-Propanol and Acetaldehyde Diethylacetat** 803

C.ANGHEL, V.D.ANGHEL
**Generalized Model for Centrifugal Field Settling Analysis** 808

D.DOBRINESCU
**Thermal Agents Consumption Reduction by Technological Reendowment of the Heat Exchanger Systems** 815

M.SURMEIAN, D.GEORGESCU, V.V.COȘOFREȚ
**Paracetamol and Caffeine Simultaneous Determination by Derived - UV Absorption Spectrophotometry. A Comparative Study of Two Derivation Methods** 823

R.M.ION
**A Study of the Divalent Metals Tetranaphthyl-porphinates Photosensitizing Effect** 827



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România


# SOMMAIRE


P.PETROV, L.OLARIU, I.BOC
**Colorants réactifs phtalocyanoniques contenant des groupes *n*-méthylole - imino-propionamidiques** 753

N.ANTOHE, G.SURPĂȚEANU, S.CREȚU, E.TUFAN, M.POPA, V.LUPU
**Réactions des isothiocyanates aromatiques avec l'ester ethylique et glycolique de l'acide ε-amino-capronique** 756

E.POPA
**Dérivés du *p*-α-cumilphénole**
**VI.Obtention et transposition Claisen de quelques éthers allyliques du *p*-α cumilphénole** 762

D.KOHN,M.SORA, D.GABOR
**Etudes concernant la concentration des solutions aqueuses de pentaérythrite et formiate de calcium** 769

D.AXENTE, M.ABRUDEAN, A.BALDEA
**Obtention et purification du hexafluorure de soufre** 774

V.COMAN, C.MĂRUȚOIU, G.MARCU, R.GRECU
**Obtention et caractérisation du silicagel R modifié chimiquement.I. Silicagel R *n*-octyle** 781

M.ŞTEFĂNESCU, V.SASCA
**Etude cinétique concernant la réduction du CuO et Cu $Cr_2O_4$ des Systèmes oxydiques de type $Cr_2O_3$, avec du hydrogène.I.Réduction de la phase de CuO** 786

V.RUSU, D.DRAGOŞ
**Méthode cinétique de détermination de l'oxyde de carbone avec la combination d'argent de l'acide *p*-sulfamidophénoxyacétique** 791

T.ROŞU, D.NEGOIU
**Phénomènes de transport électrique, spécifiques pour les combinations complexes de type $MxHgI_4$** 797

I.IONESCU, D.CIOROIANU, V.SĂVESCU
**Dates d'équilibre liquide-vapeurs dans des systèmes binaires formés par éthanol, *i*-propanole et diéthylacétate de l'acétaldéhyde** 803

C.ANGHEL, V.D.ANGHEL
**Modèle generalisé d'analyse de la sédimentation en champ cantrifugal** 808

D.DOBRINESCU
**Réduction des consommations d'agents thermiques par des nouvelles technologies des systèmes d'échangeurs de chaleur** 815

M.SURMEIAN, D.GEORGESCU, V.V.COŞOFREŢ
**Détérmination simultanée du paracétamole et de la cofféine par spectrométrie d'absorbtion UV dérivée. Etude comparative de deux méthodes de dérivation** 823

R.M.ION
**Etude de l'effet de photosensibiliseur des tetranaphtylporphyrinates cles métaux divalents** 827

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s'addresser a:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

P.PETROV, L.OLARIU, I.BOC
**Reaktive phtalozyanynische Farbstoffe, welche *n*-Methylol-imino-bis-propionamydische Gruppe enthalten** 753

N.ANTOHE, G.SURPĂŢEANU, S.CREŢU, E.TUFAN, M.POPA, V.LUPU
**Die Reaktionen der Aromatischen Isothiozyanate mit dem Äthylester und mit dem Glykolester der ε-aminokapronischen Säure** 756

E.POPA
**Derivate des *p*-α-Kumilphenols**
**VI. Erhaltung und Claisen Transposition einiger Alkyläther des *p*-α-Kumilphenols** 762

D.KOHN,M.SORA, D.GABOR
**Studien betreffend die Konzentrazion der wässrigen Lösungen von Pentaerythrit und Kalziumformiat** 769

D.AXENTE, M.ABRUDEAN, A.BALDEA
**Herstellung und Reinigung des Schwefelhexafluorids** 774

V.COMAN, C.MĂRUŢOIU, G.MARCU, R.GRECU
**Herstellung und Charakterisierung des chemisch modifizierten R-Sillikagels I. N-octyl-R-Silikagel** 781

M.ŞTEFĂNESCU,V.SASCA
**Kinetisches Studium betreffend die Reduktion mit Wasserstoff des CuO und des $CuCr_2O_4$ aus Oxydischen Systemen der Art CuO** 786

V.RUSU, D.DRAGOŞ
**Kinetisches Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffoxyds aus der Luft mit Hilfe der Silberkombination der *p*-Sufamydophenoxyazetyl-säure** 791

T.ROŞU, D.NEGOIU
**Elektrische Transportvorgänge, welche für die komplexen Kombinationen der Art $M_xHg\ I_4$ spezifisch sind** 797

I.IONESCU, D.CIOROIANU, V.SĂVESCU
**Gleichgewichtsdaten Flüssigkeit-Dampf in binären Systemen, welche aus Äthanol, *i*-Propanol und das Diäthylazetat des Azetaldehyds** 803

C.ANGHEL, V.D.ANGHEL
**Veralgemeintes Analysenlysenlysenmodell der Sedimentation in zentrifugalem Feld** 808

D.DOBRINESCU
**Verminderung der Verbräuche an thermischem Agens anhand der Erneuerung der Technologie der Wärmeaustauschsysteme** 815

M.SURMEIAN, D.GEORGESCU, V.V.COŞOFREŢ
**Gleichzeitige Ermittelung des Paracetamols und des Koffeins durch UV-abgeleitete Absorbtionsspektrophotometrie. Vergleichsstudium betreffend zwei Ableitungmethoden** 823

R.M.ION
**Studium betreffeend den Photoempfindlichkeitseffekt der Tetranaphtylporfynate der bivalenten Metalle** 827

**Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

П. ПЕТРОВ, Л. ОЛАРИУ, Ж. БОК
**Фталоцианинные реактивные красители с -метилол-имино-бис-пропионамидными групами** 753

Н. АНТОХЕ, Г. СУРПЭЦЕАНУ, С. КРЕЦУ, Е. ТУФАН, М. ПОПА, В. ЛУПУ
**Реакции ароматических изотиоцианатов с этиловым и гликоловым эфиром -аминокапроновой кислоты** 756

Е. ПОПА
***p*-α-кумилфенолные производные VI. Получение и Клайсенская перегруппировка аллиоловых эфиров p–α- кумилфенола** 762

Д. КОН, М. СОРА, Д. ГАБОР
**Исследование водных растворов пятиэритрита и муравьинокислого кальция** 769

Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДЕАН, А. БАЛДЕА
**Получение и очистка гексафтористой серы** 774

В. КОМАН, К. МЭРУЦОЮ, Г. МАРКУ, Р. ГРЕКУ
**Получение и характеризование химического модифицированного *R* силикагеля.I. Силикагель *R n*-октил** 781

М. ШТЕФЭНЕСКУ, В. САСКА
**Кинетическое исследование восстановления водоролом CuO и $CuCr_2O_4$ из оксидных системах типа $Cr_2O_3$• CuO. I. Восстановление фазы CuO** 786

В. РУСУ, Д. ДРАГОШ
**Кинетический мметод определения угарного газа из воздуха с помощью соединения серебра сульфамидофеноксиуксусной кислоты** 791

Т. РОШУ, Д. НЕГЮ
**Явления электропередачи-специфичные комплексным соединениям типа $M_xHgI_4$ IV.** 797

И. ИОНЕСКУ, Д. ЧОРОЯНУ, В. СЭВЕСКУ
**Равновесные данные жидкость-пары в бинарных системах этанола, *i*-пропанола и диэтилацетала ацеталдегида** 803

К. АНГЕЛ, В. Д. АНГЕЛ
**Генеральная модель анализа осаждения в центрифугальном поле** 808

Д. ДОБРИНЕЕСКУ
**Уменьшение расхода теплоносителей путём ретехнологизации систем теплообменников** 815

М. СУРМЕЯН, Д. ДЖЕОРДЖЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
**Одновременное определение парацетамола и кофейна путём абсорбционной уф-дифференцированной спектрофотометрии Сравнительное исследование двух методов дифференцирования** 823

Р. М. ИОН
**Исследование эффекта фотосенсибилизатора тетранафтилпорфинатов двувалентных металлов** 827

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

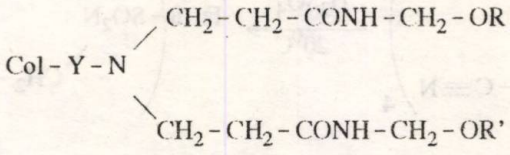
PAVEL PETROV
LUMINIȚA OLARIU
IOAN BOC

# Coloranți reactivi ftalocianinici conținând grupe de N-metilol-imino-bis-propionamidice

C.Z.: 668. 811

*The paper presents the chemical processes at the basis of grafting some reactive groups, the N-methylol-imino-bis-propionamide type, on a phthalocyaninic dyestuff framework: copper phthalocyanine chlorosulphonation, N,N-imino-bis-propionitrile acylation with sulphochloride, nitrile groups hydrolysis to amide groups and amide groups N-methylolation. The dyestuff thus obtained an good especially for dyeing the polymers having functional groups that contain active hydrogen.*

Structura coloranților reactivi cu grupe N,N-imino-bis-propionamidice metilolate este reprezentată de formula generală [1]:



(I)

unde:

Col este rest colorant antrachinonic, azoic, azinic, ftalocianinic, triarilmetanic etc.;

*Y* = punte de legătură între scheletul colorantului și grupa reactivă, care poate fi un rest de sulfură, alchilen-sulfură, alchilen-oxid, carbonil etc.;

*R* = H sau rest alchil cu 1-4 atomi de carbon;

*R'* = H sau *R*.

Numărul grupelor N-metilol (alcoximetilol sau aciloximetilol) se poate situa între 1 și 4. Coloranții cu formula (I) sunt utili în special pentru vopsirea polimerilor cu grupe funcționale, care conțin hidrogen activ, cu care ar putea reacționa, cum ar fi: materialele celulozice (bumbac, hârtie, mătase artificială); poliamidice (lână și nylon); poliuretani.

Grupările N,N-metilol-imino-bis-propionamidice sau grupe precursoare N,N-imino-bis-propionitrilice se pot grefa pe restul de colorant prin reacția imino-bis-propionamidei sau imino-bis-propionitrilului cu coloranți, care prezintă grupări clorcarbonil, clorsulfonic sau clortriazinil, ce manifestă o reactivitate mărită față de produsele iminice [3].

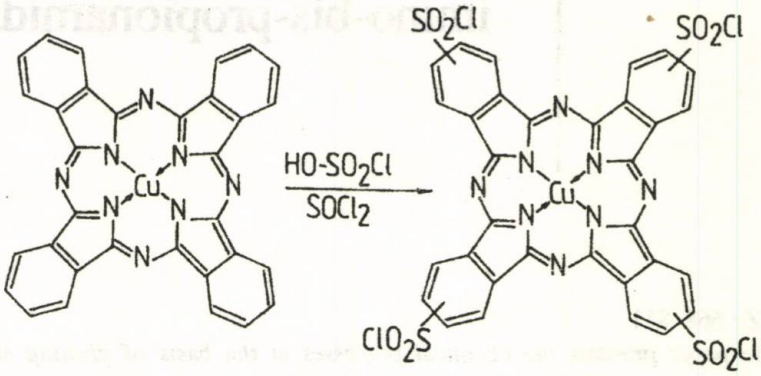
După introducerea grupelor propionamidice pe scheletul colorantului urmează etapa finală de N-metilolare cu formaldehidă, paraformaldehidă sau glioxal.

Metoda de aplicare a acestor coloranți constă în dizolvarea lor în mediu apos cu un catalizator acid și apoi imersarea țesăturii sau fibrei. După o perioadă de timp adecvată de imersare, țesătura sau fibra se scoate din flotă, se usucă și apoi se supune condensării pentru fixarea colorantului de substrat.

Ing. PAVEL PETROV Laboratorul Cercetare I. Textilă Timișoara, ing. LUMINIȚA OLARIU, Institutul Agronomic Timișoara, dr. ing. IOAN BOC, Institutul Politehnic Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială

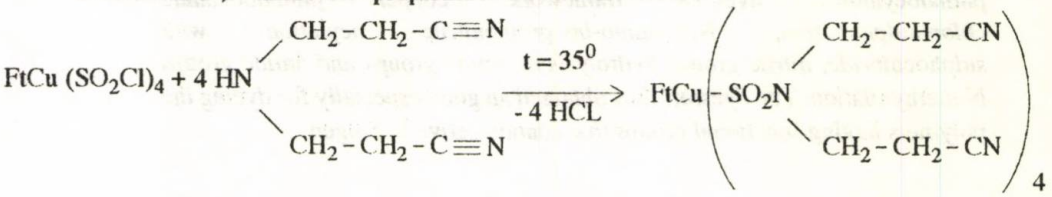
În această lucrare este prezentat studiul experimental privind obținerea unui colorant reactiv pe bază de ftalocianină de cupru [2]. Chimismul procesului de sinteză a colorantului reactiv ftalocianinic cuprinde următoarele etape:

1. Clorsulfonarea ftalocianinei de cupru



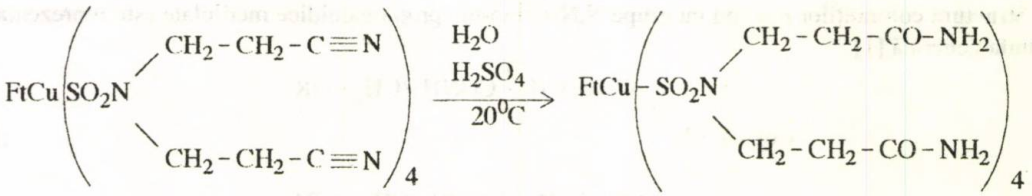

(1)

2. Acilarea N,N-imino-bis- propionitrilului cu sulfoclorură



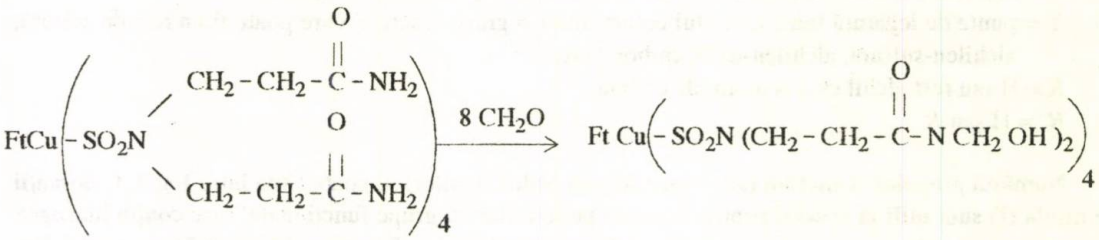

(2)

3. Hidroliza grupelor nitrilice la grupe amidice




(3)

4. N-metilolarea grupelor amidice




(4)

**Partea experimentală**

*Sulfoclorurarea ftalocianinei de cupru*

Într-un balon cu patru gâturi, prevăzut cu refrigerent, agitator, termometru și pâlnie de picurare se introduc 110 ml acid clorsulfonic. La soluția de acid clorsulfonic, sub agitare și răcire exterioară, se adaugă 17,4 g ftalocianină de cupru, menținând temperatura sub 5°C. Amestecul de reacție se încălzește progresiv la temperatura de 135°C, unde se menține timp de 3 h. În continuare masa de reacție se răcește la temperatura de 70°C, la care se adaugă în picături 19,8 ml clorură de tionil.

Definitivarea procesului de sulfoclorurare are loc prin încălzirea amestecului de reacție la temperatura de 95°C timp de 3 h, după care are loc separarea sulfoclorurii prin introducerea acesteia peste un amestec ce conține 1,5 kg gheață, 40 g sare și 300 ml apă. Sulfoclorura se precipită și se filtrează. Produsul se izolează sub formă de pastă și se trece la faza următoare.

*Acilarea 3,3'-imino-bis-propionitrilului cu ftalocianin-sulfoclorură* [2]

Într-un balon cu trei gâturi se introduce o soluție ce conține 15 g de 3,3'-imino-bis-propionitril (0,122 moli) și 200 ml apă, peste care se adaugă pasta ce conține aproximativ 0,0306 moli de sulfoclorură obținută în faza anterioară. Se reglează *p*H-ul mediului la valoarea 7,5 prin adăugarea a 0,0556 moli de carbonat de sodiu. În tot timpul adăugării sulfoclorurii, amestecul de reacție se menține la o temperatură mai mică de 20°C. Se încălzește masa de reacție timp de 4 h la o temperatură de 50°C, urmărindu-se tot timpul ca masa de reacție să rămână slab alcalină. Se răcește masa de reacție și se acidulează cu HCl 32% până la reacție acidă față de hârtia roșu de Congo. Precipitatul obținut se filtrează și se usucă la 70°C. S-au obținut 33,4 g produs acilat.

*Hidroliza grupelor nitril*

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator și termometru, se introduc 250 ml acid sulfuric concentrat, la o temperatură mai mică de 20°C. Se adaugă sub agitare 33,4 g (0,026 moli) de produs obținut în etapa anterioară, astfel încât temperatura să nu depășească 20°C. După terminarea adăugării se menține masa de reacție sub agitare, încă 5 h, la temperatura ambiantă, după care amestecul de reacție, verde uleios, se toarnă peste 2 kg amestec apă-gheață, sub continuă agitare. Se obține un precipitat albastru, care se filtrează, se spală pe filtru cu 500 ml apă și se usucă la aer. Filtratul se neutralizează cu $NH_4OH$ și se aruncă la canal. A rezultat o cantitate de 32,5 g produs hidrolizat.

*N-metilolarea produsului de hidroliză*

Într-un balon cu 4 gâturi, prevăzute cu refrigerent, pâlnie de picurare, agitator și termometru, peste 75 ml apă se adaugă 32,5 g produs de hidroliză, rezultat în etapa anterioară. Se începe picurarea a 67,5 g soluție de formol 29%, sub agitare continuă. După terminarea adăugării se încălzește masa de reacție la temperatura de 65°C. Se menține un *p*H = 8,5, prin ajustare cu o soluție de carbonat de sodiu. Metilolarea este completă după un timp de 6 h. Amestecul de reacție se toarnă peste izopropanol. Se obține un precipitat fin albastru, care se filtrează și se usucă în etuvă la temperatura de 80°C, timp de 4-5 h. Au rezultat 36,7 g colorant reactiv. Produsul, astfel obținut, poate fi utilizat la vopsirea bumbacului pentru nuanțe de albastru deschis.

## Concluzii

Determinările experimentale privind reacția de sulfoclorurare a ftalocianinei de cupru, urmată de grefarea unor grupe imino-bis-propionitrilice, hidroliza grupelor nitril la grupe amidice și N-metilolarea acestora, se poate obține o nouă structură de colorant, care, pe seama grupelor N-metilol-propionamidice reactive, poate fi fixat chimic de suportul pe care este aplicat.

În procesul de sulfoclorurare a ftalocianinei de cupru, nu s-au putut stabili cu exactitate numărul grupelor clorsulfonice corespunzătoare unei unități structurale. De aceea s-a lucrat cu un raport molar acid clorsulfonic: ftalocianină de cupru, foarte mare, care a asigurat tetrasubstituirea sistemului aromatic și a evitat reacția secundară de sulfonare a ftalocianinei. S-a urmărit introducerea numărului maxim de grupe reactive, care facilitează creșterea numărului legăturilor chimice cu suportul textil și deci va asigura îmbunătățirea rezistenței vopsirilor.

## Bibliografie

1. LOFFELMAN, F.F., (American Cyanamid Co) Brevet S.U.A. 3 503 953, Mar. 31, 1970
2. PETROV, P., Brevet RO, 94550, Noiembrie 25, 1987
3. PETROV, P., OLARIU, L., PITZINGER, M. și SOARE, C. Brevet RO 94552, Oct. 22, 1987

Intrat în redacție: 27 II 1991

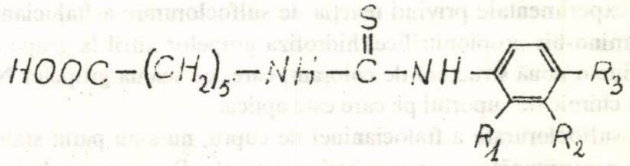
NICOLAE ANTOHE
GHEORGHE SURPĂȚEANU
STELIANA CREȚU
EUGENIA TUFAN
MARIANA POPA
VASILE LUPU

# Reacțiile izotiocianaților aromatici cu esterul etilic și glicolic al acidului ε-aminocapronic

C.Z.: 66. 096

*New thiourea derivatives were synthesized, starting from the following aromatic isothioscyanates; phenyl isothiocyanate, o-, m-, p- tolyl isothiocyanate, p- bromine and p- iodine phenyl isothiocyanate, with the ε- amino-caprionic ethylic ester and glycolic ester, respectively. The compounds were characterized by elementary analysis and IR spectroscopy and their structure was thus confirmed. The reactions took place in a completely anhydrous medium the yields being in excess of 85%, function of the reagents structure. The compounds obtained served as standard in characterizing the sulphur containing polymers got from the ε- amino-caprionic acid glycolic ester, with the aromatic diisothiocyanates.*

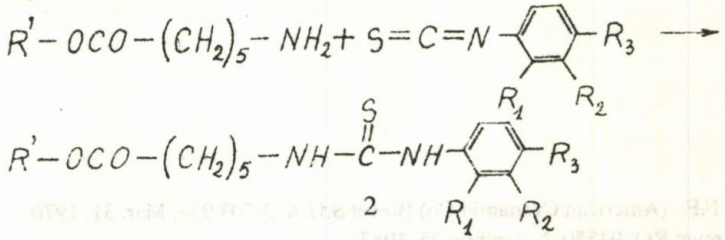
În cadrul unor studii anterioare, autorii au arătat că izotiocianații aromatici reacționează cu acidul ε- aminocapronic conducând la derivați ai tioureei de tip (1), cu formula generală:



1

În această lucrare s-a propus obținerea unor noi derivați ai tioureei pornind de la următorii izotiocianați aromatici: izotiocianatul de fenil; izotiocianatul de *o-*, *m-*, *p*-tolil; parabrom și para-iodizotiocianatul de fenil, cu esterul etilic al acidului ε-aminocapronic.

Reacția pentru obținerea acestor compuși se desfășoară după următoarea schemă generală:

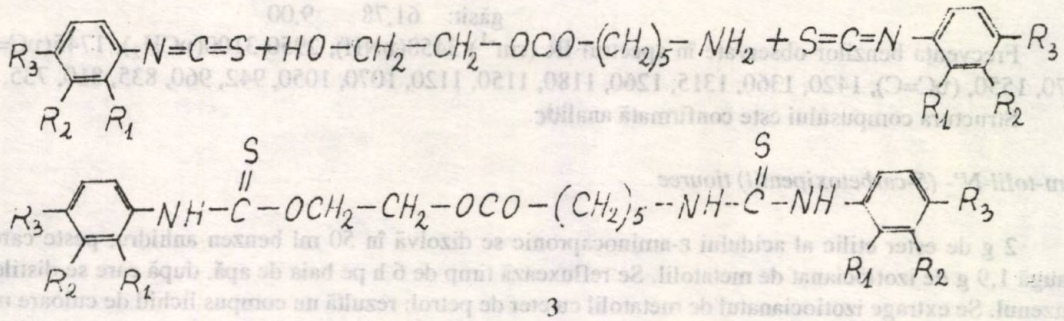


2

I. $R_1 = R_2 = R_3 = H$
II. $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
III. $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$
IV. $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
V. $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = Br$
VI. $R_1 = R_2 = H$, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = I$

Dr. chim. NICOLAE ANTOHE, ing. MARIANA POPA, fiz. VASILE LUPU, CCFCh-Săvinești;
Prof. dr. ing. GHEORGHE SURPĂȚEANU, Institutul Politehnic, Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică; Prof. dr. ing. STELIANA CREȚU și ing. EUGENIA TUFAN, Academia de Studii Economice. Facultatea de Management.

Esterul glicolic al acidului ε-capronic reacționează cu 2 moli de izotiocianat aromatic conducând la o altă categorie de derivați de tiouree de tipul (3) conform schemei de reacție următoare:



3

VII. $R_1 = R_2 = R_3 = H$
VIII. $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
IX. $R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = H$
X. $R_3 = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$
XI. $R_3 = Br$, $R_1 = R_2 = H$

Derivații de tiouree obținuți (2) și (3) sunt compuși noi care servesc drept etaloane pentru caracterizarea polimerilor cu sulf, obținuți din esterul glicolic al acidului ε-aminocapronic cu diizotiocianații aromatici.

**Partea experimentală**

În vederea obținerii derivaților de tiouree (2) și (3) s-au utilizat în calitate de izotiocianați aromatici: izotiocianatul de fenil, izotiocianatul de *o*-, *m*- și *p*-tolil, para-brom și para-iodizotiocianat de fenil, substanțe pure. Izotiocianații aromatici au reacționat cu esterul etilic, și respectiv glicolic, al acidului ε-aminocapronic în mediu anhidru, după următoarea metodologie:

*N-fenil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

Se dizolvă 2 g ester etilic al acidului ε-aminocapronic în 50 ml benzen anhidru și se adaugă 1,7 g izotiocianat de fenil. Se refluxează timp de 6 h pe baie de apă, după care se distilează bezenul. Din amestecul de reacție se extrage izotiocianatul nereacționat cu eter de petrol. Produsul solid, rămas în vasul de reacție, este spălat cu eter etilic anhidru. Se obțin, astfel, 3,5 g produs brut de culoare gălbuie. Acesta se dizolvă în eter etilic și se reprecipită cu eter de petrol. După îndepărtarea solventului se obține un compus de culoare alb-gălbuie, foarte vâscos, care la 35°C devine fluid.

Produsul nou, se dizolvă la rece în alcool metilic, alcool etilic, acetonitril și cloroform, este insolubil în apă, ciclohexan și eter de petrol. Pentru stabilirea structurii este analizat:

Analiză elementară pentru: $C_{15}H_{22}N_2O_2S$ calculat: C% 61,2 N% 9,5
găsit: 60,88 9,16

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3400 (υNH), 1745 (υC=O), 1575, 1495 (υC=C), 1400, 1240, 1200, 1140, 1095, 1050, 1000, 930, 900, 835, 815, 760.

Analitic este confirmată structura propusă.

*N-o-tolil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

2 g de ester etilic al acidului ε-aminocapronic se dizolvă în 50 ml benzen, peste care se adaugă 1,9 g de izotiocianat de *o*-tolil. Se refluxează timp de 6 h pe baia de apă, după care se distilează benzenul. Izotiocianatul nereacționat a fost extras în eter de petrol, iar produsul galben rămas se extrage cu eter etilic anhidru. După evaporarea eterului etilic se obține un compus de culoare galbenă, parafinos, cu p.t. =52°C. Este solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și N-metilpirolidonă. La cald este solubil în alcool metilic, alcool etilic și insolubil în eter de petrol și tetraclorură de carbon.

Analiza elementară pentru $C_{16}H_{24}N_2O_2S$ calculat: C% N%
62,33 9,09
găsit: 61,78 9,00

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3450(υNH), 2950-3100(υ$CH_2$), 1745(υC=O), 1570, 1550, (υC=C), 1420, 1360, 1315, 1260, 1180, 1150, 1120, 1070, 1050, 942, 960, 835, 810, 735.

Structura compusului este confirmată analitic.

*N-m-tolil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

2 g de ester etilic al acidului ε-aminocapronic se dizolvă în 50 ml benzen anhidru, peste care se adaugă 1,9 g de izotiocianat de metatolil. Se refluxează timp de 6 h pe baia de apă, după care se distilează benzenul. Se extrage izotiocianatul de metatolil cu eter de petrol: rezultă un compus lichid de culoare maro închis, care după îndepărtarea urmelor de eter de petrol se prezintă ca un ulei foarte vâscos. Lăsat liber în atmosferă, se întărește ajungând la consistența unei parafine. Se purifică prin dizolvare în benzen și reprecipitare din eter de petrol. Randamentele de reacție (89%) sunt bune. Compusul se prezintă sub forma unei parafine foarte vâscoase, care, la temperaturi cuprinse între 50-55°C, se fluidizează. Compusul este solubil în dimetilformamidă, benzen, cloroform, eter etilic, insolubil în apă și eter de petrol.

Analiza elementară pentru $C_{16}H_{24}N_2O_2S$ calculat: C% N%
62,33 9,09
găsit: 62,20 8,95

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3450 (υNH), 2875-3150 (υCH), 1760 (υC=O), 1580 (υC=C), 1450, 1370, 1298, 1160, 1250, 1070, 1010, 920, 850, 780, 735.

Analizele confirmă structura compusului presupus.

*N-p-tolil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

2 g de eter etilic al acidului ε-aminocapronic se dizolvă în 50 ml benzen, peste care se adaugă 1,9 g de izotiocianat de *p*-tolil. Se refluxează timp de 8 h pe baie de apă, după care se distilează benzenul. Reziduul rămas se spală de mai multe ori cu eter de petrol și apă, se extrage cu eter etilic anhidru. După evaporarea eterului se obține un compus vâscos aproape ca ceara, de culoare cărămizie. Randamentul reacției (96%) este foarte bun. Este solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, acetonă, acetonitril, și N-metilpirolidonă, insolubil în eter de petrol, apă și ciclohexan.

Analiza elementară pentru $C_{16}H_{24}N_2O_2S$ calculat: C% N%
62,33 9,09
găsit: 62,40 9,05

Frecvența benzilor observate în special în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3340 (υNH), 3050 (υCH), 1745 (υC=O), 1600, 1545 (υC=C), 1260, 1120, 1040, 875, 860, 790, 730.

Structura compusului obținut este confirmată prin analize.

*N-p-bromfenil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

2 g ester etilic al acidului ε-aminocapronic se dizolvă într-o soluție de benzen, peste care se adaugă 2,7 g de *p*-bromizotiocianat de fenil. Se refluxează pe baie de ulei la temperatura de 115°C timp de 4 h, după care se distilează benzenul. Reziduul se lasă să se răcească, după care se spală de mai multe ori cu eter de petrol. Randamentul este aproape cantitativ. Pentru purificare, compusul se dizolvă în benzen anhidru și se precipită cu eter de petrol.

Compusul se prezintă sub forma unui compus amorf de culoare maro. Se topește la temperaturi cuprinse între 58-60°C.

Compusul se dizolvă la cald în alcool metilic, alcool etilic, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, N-metilpirolidonă, cloroform și eter etilic; este insolubil în eter de petrol, tetraclorură de carbon și apă.

Analiza elementară pentru $C_{15}H_{21}O_2N_2SBr$ calculat: C% N%
48,2 7,26
găsit: 47,41 8,05

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3320 (υNH), 2900-3050 (υCH), 1745 (υC=O), 1600, 1525 (υC=C), 1460, 1380, 1340, 1260, 1120, 1035, 825, 790, 725. Structura este confirmată.

*N-p-iodofenil-N'- (5-carbetoxipentil) tiouree*

Se dizolvă 2 g de ester etilic al acidului ε-aminocapronic în 50 ml de toluen anhidru, peste care se adaugă 3,3 g de *p*-iodizotiocianat de fenil, se refluxează timp de 4 h pe baie de ulei la temperatura de 115 °C. Se distilează toluenul, iar produsul brut se spală cu eter de petrol anhidru.

Produsul lichid rămas, de culoare galbenă, cristalizează după 6 zile, obținându-se 4,115 g. Pentru purificare, compusul se dizolvă în puțin benzen și apoi se precipită cu eter de petrol. După uscare, compusul se prezintă sub formă de cristale slab gălbui, cu p.t. =71,5°C. Este solubil la rece în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și N-metilpirolidonă, solubil în alcool etilic, alcool metilic și cloroform, insolubil în eter de petrol, apă și tetraclorură de carbon.

Analiza elementară pentru $C_{15}H_{21}O_2N_2SI$ calculat: C% N%
37,8 6,66
găsit: 37,88 7,06

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3450 (υNH), 2875-3150 (υCH), 2500, 1750 (υC=O), 1600, 1570 (υC=C), 1480, 1350, 1250, 1185, 1035, 928, 860, 735.

Structura compusului $C_{15}H_{21}O_2N_2SI$ este confirmată de datele analitice.

*N-fenil-N'- (5-carbetoxietilen tiocarbamoil) -N''-fenilpentiltiouree*

Se dizolvă 2 g de ester glicolic al acidului ε-aminocapronic în 50 $cm^3$ dimetilformamidă, peste care se adaugă 3,6 g izotiocianat de fenil. Se menține timp de 4 h la 80°C sub agitare pe baie de apă. După răcirea soluției și prin diluarea acesteia cu eter etilic precipită produsul brut. Randamentul este aproape cantitativ. După recristalizare din alcool etilic compusul se prezintă sub formă de pulbere de culoare albă cu p.t. =131°C.

Compusul se dizolvă la rece în piridină, N-metilpirolidonă, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid. Este insolubil în benzen, eter, cloroform și tetraclorură de carbon.

Analiza elementară pentru $C_{22}H_{27}N_3O_3S_2$ calculat: C% N%
59,3 9
găsit: 59,02 8,75

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3450-3250 (υNH), 2800-2950 (υCH), 1740 (υC=O), 1620 (υC=C aromatic), 1500-1450, 1380, 1200, 1060, 1010, 915, 830, 770. Structura este confirmată.

*N-o-tolil-N'-(5-carbetoxietilentiocarbamoil)-N''-o-tolilpentiltiouree*

Se dizolvă 2 g de ester glicolil al acidului ε-aminocapronic în 50 $cm^3$ dimetilformamidă și se adaugă 3,5 g izotiocianat de *o*-tolil, se încălzește amestecul pe o baie de ulei la temperatura de 90°C, timp de 4 h, sub agitare continuă. După răcire și filtrare se precipită produsul cu eter etilic. Pentru purificare, compusul se dizolvă în dimetilformamidă și apoi se precipită cu apă. Compusul se prezintă sub forma unei pulberi albe cu p.t.=135°C. Este solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și N-metilpirolidonă, greu solubil în piridină, acetonă, tetraclorură de carbon, 1,2-dicloretan, eter etilic și eter de petrol.

Analiza elementară pentru $C_{24}H_{31}N_3O_3S_2$ calculat: C% N%
60,8 8,8
găsit: 60,12 9,01

Frecvența benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3400-2850 (υNH), 1735 (υC-O), 1640, 1540, 1450, 1370, 1290, 1240, 1194, 1078, 1040, 940, 870, 750, 725. Structura este confirmată.

*N-m-tolil N'- (5-carbexietilen tiocarbamoil)- N"-m-tolilpentiltiouree*

Se dizolvă 2 g de monoester glicolic al acidului ε-aminocapronic în 50 $cm^3$ dimetilformamidă şi se adaugă 3,5 g izotiocianat de *m*-tolil. Se menţine pe baia de ulei la temperatura de 90°C timp de 4 h sub agitare. Soluţia clară la început se îngălbeneşte în timpul încălzirii. După răcire şi filtrare, amestecul de reacţie se diluează în eter etilic pînă la completa precipitare a compusului. Se obţine un produs de culoare galbenă. Randamentul este aproape cantitativ. Pentru purificare, produsul se dizolvă în dimetilformamidă şi apoi se precipită în apă. După filtrare, compusul se usucă într-o etuvă la vid. Se prezintă sub forma unei pulberi albe având punctul de topire de 137°C. Compusul se dizolvă în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid şi N-metilpirolidonă, este insolubil în tetrahidrofuran, acetonă, benzen, toluen, cloroform şi tetraclorură de carbon.

Analiza elementară pentru $C_{24}H_{31}N_3O_3S_2$ calculat: C% 60,8 N% 8,8
găsit: 60,45 7,95

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3450-2850 (υNH), 1735 (υC=O), 1651, 1500, 1550, 1460, 1380, 1040, 860, 780.

*Sinteza N-p-tolil-N'- (5-carbexietilen tiocarbamoil) -N"- p-tolilpentiltiouree*

Se dizolvă 2 g de ester glicolic al acidului ε-aminocapronic în 50 ml de dimetilformamidă şi se adaugă 3,75 g izotiocianat de *p*-tolil. Se menţine la temperatura de 80°C sub agitare timp de 4 h, după care soluţia se răceşte. Se diluează amestecul de reacţie cu eter etilic anhidru până la precipitarea completă a produsului de reacţie. Precipitatul se spală de mai multe ori cu eter etilic, după care se usucă. Randamentul este aproape cantitativ. Pentru purificare, produsul se dizolvă în dimetilformamidă şi apoi se precipită cu apă. Compusul se prezintă sub formă de pulbere albă cu p.t. =139°C. Este solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid şi N-metilpirolidonă, insolubil în acetonă, alcool metilic, alcool etilic, benzen şi toluen.

Analiza elementară pentru $C_{24}H_{31}N_3O_3S_2$ calculat: C% 60,8 N% 8,8
găsit: 60,60 7,92

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$) 3400-2850 (υNH), 1735 (υC=O), 1650, 1540, 1450, 1390, 1240, 1164, 940, 780.

Structura compusului este confirmată de datele analitice.

*N-p-brom-N'- (5-carbexietilen tiocarbamoil) N" p-bromfenilpentiltiouree*

Se dizolvă 3 g monoester glicolic al acidului ε-aminocapronic în 50 ml dimetilformamidă şi se adaugă 5 g de *p*-bromizotiocianat de fenil. Soluţia clară se menţine pe o baie de ulei timp de 4 h la temperatura de 90°C. După răcire şi filtrare, prin diluarea soluţiei cu eter etilic, precipită compusul (XI), şi în vederea purificării compusul se dizolvă în dimetilformamidă şi se precipită cu apă, apoi după filtrare se va usca într-o etuvă la vid. Compusul (XI) se prezintă sub forma unei pulberi albe cu p.t.=139,5°C. Randamentul în compus este de 80% faţă de cel teoretic.

Compusul astfel obţinut se dizolvă în dimetilformamidă, dimetilacetamidă, dimetilsulfoxid, în N-metilpirolidonă; este insolubil în benzen, toluen, cloroform, tetraclorură de carbon, eter etilic.

Stabilirea structurii s-a făcut prin analiză elementară şi spectrofotometrie în IR.

Analiza elementară pentru $C_{22}H_{25}N_3O_3Br_2$: calculat: C% 43,78 N% 6,96
găsit: 43,51 7,03

Frecvenţa benzilor observate în spectrul IR ($cm^{-1}$): 3450, 3250 (υNH); 3100-299 (υCH); 1740 (υCO); 1600 (υC=C aromatic); 1525, 1440, 1160, 1100, 1050, 820, 730.

Structura compusului este confirmată.

## Rezultate şi discuţii

S-au sintetizat noi derivaţi ai tioureei pe bază de izotiocianaţi aromatici, iar compuşii obţinuţi au servit drept etaloane pentru caracterizarea polimerilor cu sulf obţinuţi din esterul glicolic al acidului ε-aminocapronic cu diizocianaţii aromatici.

Reacţiile dintre izotiocianaţii aromatici: izotiocianatul de fenil; izotiocianatul de *o*-, *m*-, *p*-tolil; *p*-brom şi *p*-iod izotiocianatul de fenil şi esterul etilic al acidului ε-aminocapronic s-au desfăşurat în mediu complet anhidru cu randamente cuprinse între 85-96%.

Reacţiile dinte izotiocianaţii aromatici şi esterul glicolic al acidului ε-aminocapronic s-au desfăşurat în mediu anhidru, la rapoarte molare 2:1, cu randamente cantitative. În acest caz, izotiocianatul s-a legat la esterul glicolic al acidului ε-aminocaprionic atât prin gruparea -OH, cât si prin gruparea $-NH_2$, aspect ce ar putea explica randamentele obţinute. Produsele obţinute în acest caz se prezintă sub formă de pulbere albă cu puncte nete de topire, spre deosebire de cele obţinute pe bază de ester etilic al acidului ε-aminocapronic care sunt amorfe.

În ambele cazuri structura produselor obţinute a fost confirmată prin analiză elementară şi spectre IR, prin benzi caracteristice.

## Concluzii

S-au sintetizat derivaţi noi ai tioureei în urma reacţiei izotiocianaţilor aromatici: izotiocianatul de fenil, izotiocianatul de *o*-, *m*-, *p*-tolil, *p*-brom şi *p*-iod izotiocianatul de fenil, cu esterul etilic al acidului ε-aminocapronic şi respectiv cu esterul glicolic al aceluiaşi acid. Reacţiile au decurs cu randamente de peste 85% în funcţie de structura reactanţilor. Structura compuşilor a fost confirmată de analiza elementară a acestora şi spectrele în IR.

În urma reacţiilor dintre izotiocianaţii aromatici cu esterul etilic al acidului ε-aminocapronic au rezultat compuşii următori: *N*-fenil-*N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree, *N*-o-tolil-*N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree, *N*-*m*-tolil-*N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree, *N*-p-tolil- *N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree, *N*-*p*-bromfenil-*N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree, *N*-*p*-iodofenil-*N'*-(5-carbetoxipentil)tiouree.

Esterul glicolic al acidului ε-aminocapronic reacţionează cu 2 moli de izotiocianat aromatic conducând la următorii derivaţi; *N*-fenil-*N'*-(5-carbetoxietilentiocarbamoil)-*N''*-fenilpentiltiouree, *N*-*o*-tolil-*N'*-(5-carbetoxietilentiocarbamoil)-*N''*-o-tolilpentiltiouree,*N*-*m*-tolil-*N*-(5-carbetoxietilen tiocarbamoil)-*N''*-*m*-tolilpentiltiouree, *N*-*p*-tolil-*N'*-(5-carbetoxietilentiocarbamoil)-*N''*-*p*-tolilpentil tiouree, *N*-*p*-brom-*N'*-(5-carbetoxietilen tiocarbamoil)-*N''*-*p*-bromfenilpentil tiouree.

## Bibliografie


1. BUDEANU, C. şi CIUGUREANU, C., An. St. Univ, Iaşi, S1CXV nr. 1., 1969
2. KAHRADNIC, R., Coll. Czech. Chem. Commun., **27**, 1962, p.23
3. DROBNICE, A., Coll. Czech. Chem. Commun., **30**, 1965, p.1221
4. BERKER, H., BERKER, W., ş.a., Organicum, 1982, p. 472
5. ANTOHE, N., ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 15, 1981, p. 437
6. ANTOHE, N., ş.a., Mat. Plast., **27**, nr. 1, 1990


Intrat în redacţie: 20 I 1992

ELENA POPA

# Derivați ai *p*- α -cumilfenolului

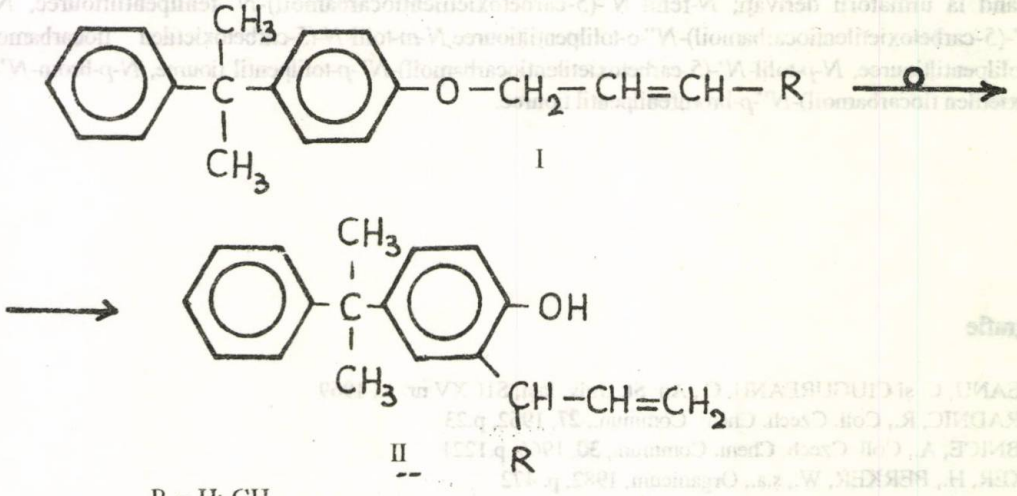
## VI. Obținerea și transpoziția Claisen a unor eteri alilici ai *p*- α cumilfenolului

C.Z.: 547. 562. 4

*The paper describes the synthesis and the study of two allyl ethers of p-α-cumylphenol which were subjected to Claisen thermal rearrangement. The structure of the rearranged products was studied. The structure of the studied compounds was determined by spectrophotometrical methods: IR, RMN and TLC. The optimal reaction conditions for the thermal rearrangement was also studied.*

În scopul studierii reacției de transpoziție Claisen în clasa derivaților de la 2-fenil-2- [4(hidroxifenil)] propan (p–α-cumilfenol) s-au sintetizat eterul alilic și eterul crotilic ai acestuia (I).

Acești eteri, a căror structură a fost investigată prin cromatografie și prin spectroscopie (IR și RMN), au fost apoi supuși transpoziției Claisen termice, în urma căreia s-au obținut *o*-alil-cumilfenolii de forma II:



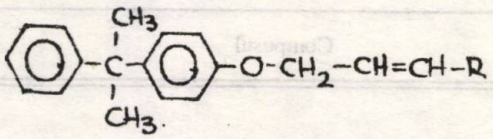

R = H; $CH_3$

În termenul de "eteri alilici" s-au inclus atât eterul alilic propriu -zis (R=H): 2-fenil-2-[4(2-propeniloxi)] fenilpropanul, cât și cel crotilic (R=$CH_3$) : 2-fenil-2 [4(2-buteniloxi)] fenilpropanul, după cum prin "*o*-alilcumilfenoli" s-au desemnat cei doi fenoli o-substituiți, de forma II, în care R=H sau $CH_3$.

Atât eterii alilici, cât și fenolii obținuți de la aceștia prin transpoziție Claisen sunt compuși încă nesemnalați în literatură.

Conf. dr. ELENA POPA, Universitatea București. Facultatea de Chimie

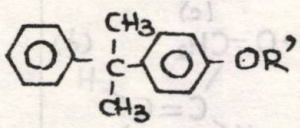
**Tabelul 1**

ETERII ALILICI DE FORMA: 

| Compus nr. | R = | T.f. ($^0$C/mm Hg) | $n_D^{20}$ | %C | | %N | | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Calculat | Găsit | Calculat | Găsit | |
| 1. | H | 163-65/3; 157/1 | 1,5625 | 85,71 | 85,44 | 7,93 | 7,87 | 74 |
| 2. | $CH_3$ | 182-83/2; 174-75/1 | 1,5628 | 85,71 | 85,52 | 8,27 | 8,20 | 69 |

**Tabelul 2**

ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR ALE ETERILOR ALILICI DE FORMA:



| Nr. | R' | $\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$, $cm^{-1}$ | | $\nu_{=C\text{-}O}$, $cm^{-1}$ | $\nu_{-C\text{-}O}$, $cm^{-1}$ | $\nu_{C=C}$, $cm^{-1}$ | $\delta_{CH}$, în afara planului, $cm^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | asim. | sim. | | | | $\delta_{-CH=}$ | $\delta_{=CH_2}$ |
| 1. | $-CH_2-CH=CH_2$ | 1230 | 1035 | 1240 | 1185 | 1620 | 930 | 835 |
| | | | | | | $\nu_{C=C}$, (trans) $cm^{-1}$ | $\delta_{CH}$, în afara planului (trans), $cm^{-1}$ | |
| 2. | $-CH_2-CH=CH-CH_3$ | 1235 | 1025 | 1245 | 1186 | 1655 | 971 | |

Eterii alilici de forma I s-au sintetizat prin metoda generală a tratării *p*-α-cumilfenolului cu bromura de alil sau de crotil (1-brom-2-butena) în prezență de carbonat de potasiu, în condiții anhidre [1].

În tabelul 1 sunt indicate caracteristicile eterilor obținuți.

Structura eterilor de forma I a fost confirmată prin:

*Spectrele IR* efectuate în soluție de $CCl_4$ prezintă benzile caracteristice acestor compuși, corespunzătoare tipurilor de legături pe care le conțin (tabelul 2).

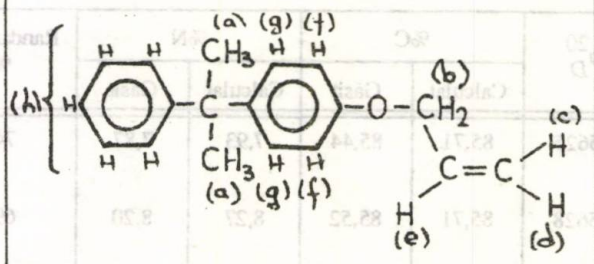
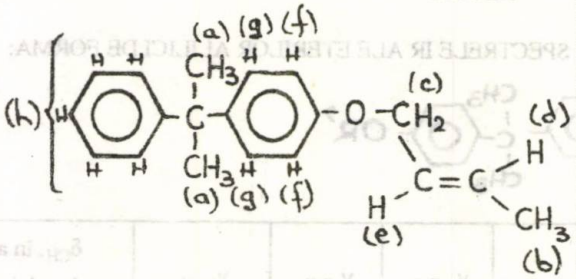
*Spectrele RMN* conțin semnale corespunzătoare diferitelor tipuri de protoni prezenți în moleculele acestor eteri (tabelul 3).

Atât spectrele IR, cât și cele RMN ale eterului crotilic (compusul 2 din tabelele 1 și 2) indică existența sa în configurația E.

*Comportarea în CSS* a eterilor alilici ai *p*-α-cumilfenolului a fost studiată comparativ cu cea a fenolilor de forma II rezultați în urma transpoziției Claisen (tabelul 7).

**Tabelul 3**

SEMNALE ÎN SPECTRELE RMN ALE ETERILOR ALILICI DE FORMA I

| Nr.ctr. | Compusul | δ, ppm | Atribuire | Multiplicitate |
|---|---|---|---|---|
| 1. |  | 1,60 | a | Singlet |
| | | 4,40 | b | Multiplet |
| | | 5,25 | c | Idem |
| | | 5,25 | d | Idem |
| | | 5,90 | e | Idem |
| | | 6,73 | f | Dublet |
| | | 7,00 | g | Idem |
| | | 7,15 | h | Singlet |
| 2. |  | 1,65 | a | Singlet |
| | | 1,77 | b | Multiplet |
| | | 4,38 | c | Idem |
| | | ~ 5,72 | d | Idem |
| | | ~ 5,72 | e | Idem |
| | | 6,75 | f | Dublet |
| | | 7,13 | g | Idem |
| | | 7,20 | h | Singlet |

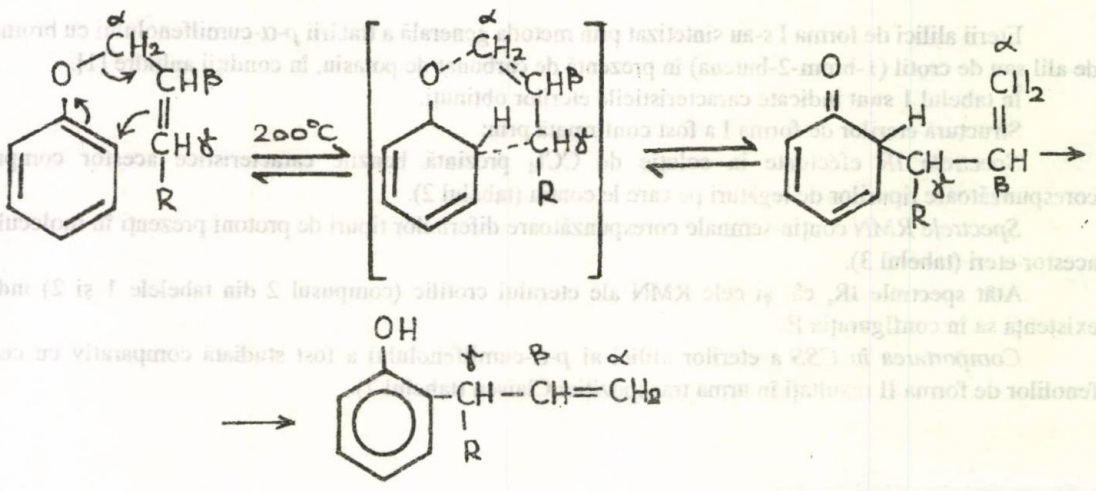
**Transpoziţie Claisen termică a eterilor alilici de forma (I)**

Transpoziţia Claisen este cunoscută de mult timp; semnalată iniţial la *o*-alilderivatul esterului acetilacetic [2] ea a fost extinsă ulterior la esterii alilici ai fenolului [3,4].

Clasificarea mecanismului acestei reacţii a făcut obiectul a numeroase cercetări [5-11], el nefiind însă total elucidat.

Astăzi se admite că această transpoziţie face parte din clasa reacţiilor de reorganizare termică, "fără mecanism", care decurge printr-o stare de tranziţie ciclică [12,13].

Astfel pentru transpoziţia *orto*-Claisen, Tarbell şi Wilson [14] au indicat o deplasare direcţională a electronilor, mecanismul fiind completat ulterior de Goering şi Kimoto [15]:



Transpoziția *orto*-Claisen poate fi realizată termic sau catalitic, randamentele în transpoziția termică fiind superioare celei catalitice (cu acizi Lewis): în schimb puritatea produșilor de transpoziție este mai avansată în cazul folosirii metodei catalitice [16].

În cazul eterilor fenolici cu poziția para blocată de grupări voluminoase, traspoziția termică conduce exclusiv la ortoalilfenolii corespunzători, pe când prin metoda catalitică se pot obține și *p*-alilfenolii rezultați prin substituirea grupărilor din poziția para [17].

De aceea, esterii alilici ai *p*-α-cumilfenolului au fost supuși transpoziției Claisen - termică, cunoscută fiind și sensibilitatea acestui fenol la acțiunea unor catalizatori acizi, care provoacă dezalchilarea sa chiar la temperaturi relativ scăzute [18,19].

Modul de lucru ales este cel mai utilizat în general în cazul traspoziției Claisen-termice [20].

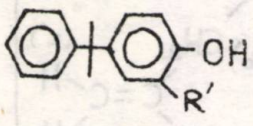
În tabelul 4 sunt indicate condițiile transpoziției ca și unele caracteristici ale celor doi *o*-alilfenoli obținuți în urma reacției.

Din acest tabel se observă că transpoziția decurge mai ușor la eterul crotilic decât la cel alilic al *p*-α-cumilfenolului și cu randament mai ridicat. Diferența de reacționabilitate se datorează efectului +I al grupării $CH_3$ de la atomul de Cγ al restului alilic [15].

Alil- și metalil -*p*-α-cumilfenolii obținuți au fost caracterizați prin cromatografie și pe cale spectrală.

**Tabelul 4**

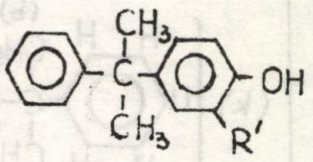
CONDIȚIILE TRANSPOZIȚIEI CLAISEN A ETERILOR DE FORMA I ȘI CARACTERISTICI ALE FENOLILOR DE FORMA:




| Produs nr. | *R'* = | Durata transpoziției, h | T.f. ($^0$C/mm Hg) | n | Randament, % | %C | %N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1.Calculat 2.Găsit | 1.Calculat 2.Găsit |
| 1. | $-CH_2-CH=CH_2$ | 7 | 264-65/52; 157/1 | 19,5 $n_D$=1,5823 | 30 | 1. 85,71; 2. 85,60 | 1. 7,93 2. 7,90 |
| 2. | $-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH=CH_2$ | 4 | 214-15/19; 185/1,5 | 22 $n_D$=1,5692 | 50 | 1. 85,71; 2. 85,68 | 1. 8,27 2. 8,20 |

**Tabelul 5**

ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR ALE FENOLILOR:



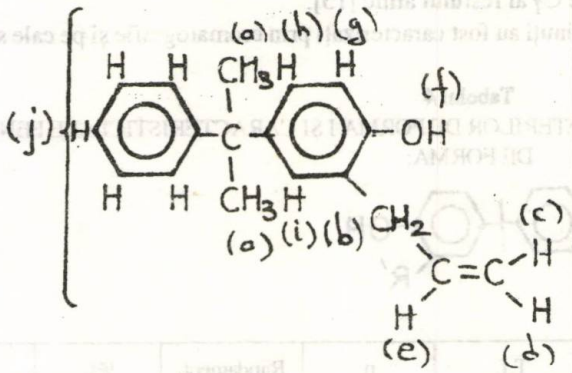
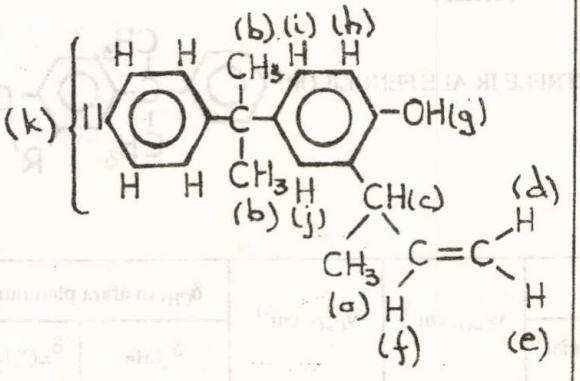

| Nr. ctr. | *R'*= | $\nu_{OH}$, $cm^{-1}$ | | $\nu_{C=O}$, $cm^{-1}$ | $\nu_{C=C}$, $cm^{-1}$ | $\delta_{CH}$, în afara planului, $cm^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Asociat | Neasociat | | | $\delta_{-CH=}$ | $\delta_{=CH_2}$ |
| 1. | $-CH_2-CH=CH_2$ | 3450 | 3620 | 1265 | 1640 | 995 | 915 |
| 2. | $-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH=CH_2$ | 3518 | 3610 | 1260 | 1625 | 980 | 915 |

*Spectrele IR* ale fenolilor de forma II conțin benzile caracteristice (tabelul 5), confirmând conversia completă a eterilor I în fenolii II, în urma transpoziției.

*Spectrele RMN* ale alil- și metalil-cumilfenolului prezintă semnalele indicate în tabelul 6. Prin deuterare a fost stabilită poziția semnalelor corespunzătoare din grupările OH fenolice. Se mai pot recunoaște și semnalele caracteristice protonilor aromatici, ca și cei ai grupărilor alchil și alchenil.

**Tabelul 6**

SEMNALE ÎN SPECTRELE RMN ALE *o*-ALIL-*p*-α-CUMILFENOLILOR:

| Nr. ctr. | Compusul | δ, ppm | Atribuire | Multiplicitate |
|---|---|---|---|---|
| 1. |  | 1,67 | a | Singlet |
| | | 3,29 | b | Dublet |
| | | 5,10 | c | Multiplet |
| | | 5,10 | d | Idem |
| | | 6,05 | e | Idem |
| | | 6,05 | f | |
| | | 6,50 | g | |
| | | 6,83 | h | |
| | | 6,83 | i | |
| | | 7,22 | j | |
| 2. |  | 1,37 | a | Dublet |
| | | 1,67 | b | Singlet |
| | | 3,60 | c | Multiplet |
| | | 5,12 | d | Idem |
| | | 5,12 | e | Idem |
| | | 6,08 | f | Idem |
| | | 6,08 | g | |
| | | 6,56 | h | Multiplet |
| | | 6,80 | i | |
| | | 6,80 | j | |
| | | 7,23 | k | Singlet |

**Tabelul 7**

COMPORTAREA ÎN CSS A ETERILOR ALILICI AI CUMILFENOLULUI ŞI A PRODUŞILOR LOR DE TRANSPOZIŢIE CLAISEN

| Nr. ctr. | Compusul | Eluent A | Eluent B |
|---|---|---|---|
| | | $R_f \cdot 100$ | $R_f \cdot 100$ |
| 0 | 1 | 2 | 3 |
| 1. | Cumilfenol | 18 | 54 |
| 2. | I, R=H | 58 | 70 |
| 3. | I, R=$CH_3$ | 53 | 65 |
| 4. | II, R=H | 64 | 72 |
| 5. | II, R=$CH_3$ | 63 | 70 |

*Determinări cromatografice*

Produşii transpoziţiei Claisen, fiind fenoli substituiţi, au fost supuşi CSS în sisteme caracteristice fenolilor [21,22].

S-a ales sistemul format din Silicagel G ca fază staţionară şi ca eluenţi:A) benzenul; B) benzen-metanol 95:5 (v/v).

Revelarea s-a făcut în vapori de iod, rezultatele fiind înscrise în tabelul 7.

Pentru comparaţie, s-a lucrat cu aceleaşi sisteme şi pentru: *p*-α-cumilfenol (martor) şi eterii alilici (I) ai *p*-α-cumilfenolului.

Se observă, în cazul ambilor eluenţi (A şi B), valori ale $R_f$ mai ridicate atât ale eterilor alilici (I), cât şi ale produşilor lor de traspoziţie (II) în raport cu *p*-α-cumilfenolul.

Pe de altă parte, eterii alilici au valori $R_f$ mai mari decât fenolii corespunzători rezultaţi în urma traspoziţiei, ca o consecinţă a unei mai bune reţenţii a fenolilor pe suportul cu care formează legături de hidrogen.

Se mai observă de asemenea că *o*-metalil-cumilfenolul (compusul 5 din tabelul 7) are valoarea $R_f$ ceva mai mare decât o-alilcumilfenolul (compus 3), datorită ramificării catenei în vecinătatea grupării OH, ceea ce îngreunează, prin efecte sterice, formarea legăturilor de hidrogen între fenol şi suport.

În toate cazurile, eluentul B se dovedeşte a fi mai eficient, ducând la o creştere a repartiţiei tuturor compuşilor în faza mobilă, ca rezultat al polarităţii sale ridicate.

**Partea experimentală**

*Obţinerea eterilor alilici de forma I*

Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux, pâlnie de picurare şi agitator eficace, se introduce o soluţie de 0,2 moli *p*-α-cumilfenol în 70 ml acetonă anhidră. La această soluţie se adaugă 0,2 moli $K_2CO_3$ anhidru şi apoi se picură în amestec, sub agitare, 0,2 moli bromură de alil (crotil) proaspăt distilată.

După terminarea adăugării, se refluxează amestecul de reacţie timp de 8 h, sub agitare continuă. După scurgerea acestui timp, amestecul de reacţie răcit se toarnă în apă şi se agită până la dizolvarea sărurilor anorganice. Se extrage de câteva ori cu eter etilic, iar extractele organice reunite se spală cu a soluţie apoasă 10% de NaOH, până la *p*H=7 şi apoi cu apă. Se usucă pe $K_2CO_3$ anhidru; după îndepărtarea eterului, reziduul se distilează în vacuum (tabelul 1).

*Spectrele IR* ale eterilor alilici (I) au fost înregistrate în soluţii $10^{-1}$ M în $CCl_4$, în cuve de o,1 mm, în domeniile: 700-1700 $cm^{-1}$ şi 2800-3200 $cm^{-1}$, cu un aparat UR-20.

*Spectrele RMN* au fost trasate la un aparat Varian A-40-A cu baleiaj de câmp, în soluţii de $CCl_4$, cu TMS-semnal intern, la o frecvenţă de 500 Hz.

*Transpoziția Claisen a eterilor (I)*

Într-un balon prevăzut cu un tub de barbotare a gazului, termometru (introdus în masa de reacție) și refrigerent de reflux cu coloană, legat la o pompă de vacuum, se introduc 0,1 moli eter alilic (crotilic) al *p*-α-cumilfenolului.

Se spală instalația la presiune redusă (30-40 mm Hg) cu un curent de $CO_2$, timp de 0,5 h. Se începe apoi fierberea eterului și se continuă până când termometrul introdus în lichid indică (la presiune constantă) o creștere a temperaturii, de la temperatura de fierbere a alileterului la cea *o*-alil (metil) fenolului corespunzător.

Se mai fierbe 0,5 h după stabilirea temperaturii, apoi se întrerupe încălzirea și se lasă masa de reacție să se răcească până la temperatura camerei, la presiune redusă (timp de 0,5 h).

Produsul rece de reacție se dizolvă într-un volum dublu de soluție apoasă de NaOH 20%, după care se agită cu eter de petrol.

Din soluția apoasă alcalină, *o*-alil (metalil)-cumilfenolul se extrage astfel în eter de petrol. Extractele eterice reunite (în urma a 2-3 extracții) se usucă pe $Na_2SO_4$ anhidru și se distilează (tabelul 4).

*Spectrele IR* au fost înregistrate cu un Spectrofotometru UR-20 în soluții de $CCl_4$ $10^{-1}$M, în cuvă de 0,16 mm, pentru domeniile: 650-1900 $cm^{-1}$ și 2800-3650 $cm^{-1}$.

*Spectrele RMN* au fost trasate în soluții de $CCl_4$ cu TMS-semnal intern, la 500 Hz, cu un aparat Varian A-40-A cu baleiaj de câmp.

*CSS* atât pentru eterii (I) cât și pentru fenolii substituiți de forma II s-a efectuat folosind ca suport Silicagel G Stahl (Merck) cu o grosime a stratului de ~ 300μ, utilizând ca eluenți benzenul sau amestecul de benzen-metanol 95:5 (v/v).

Vizualizarea spoturilor s-a efectuat în vapori de iod (tabelul 7).

**Concluzii**

- S-au obținut și studiat doi eteri alilici ai p-α-cumilfenolului încă nesemnalați în literatură, a căror structură a fost pusă în evidență prin metode fizice (IR, RMN, CSS); s-a arătat că eterul crotilic posedă configurația E.

- Eterii alilici de forma (I) au fost supuși transpoziției Claisen-termice; s-a studiat influența structurii restului alilic din eterii I asupra mersului transpoziției, ca și structura produșilor de transpoziție (fenoli substituiți de forma II).

**Bibliografie**


1. WHITE, W.N.; GWYN, D.; SCHLITT, R.; GIRARD, Ch. și FIFE, W; J.Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p.3271
2. CLAISEN, L., Ber., **45**, 1912, p.3157
3. CLAISEN, L. și EISLEB, O., **Ann. 401**, 1913, p.21
4. TARBELL, D.S., Organic Reactions, II, Wiley, New-York, 1944
5. P. de MAYO, Molecular Rearrangements, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1933
6. KALBERER, F. și SCHMID, H., Helv., **40**, 1957, p. 13
7. CONROY, H. și FORESTONE, R.A., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2530; **78**, 1956, p. 2290
8. CLAISEN, și TIETZE, E., Ber., **58**, 1925, p. 275
9. SCHMID, H. și SCHMIDT, K., Helv. Chim. Acta., **35**, 1952, p. 1879; **36**, 1953, p. 489
10. HURD, C.D. și SCHMERLING, L., J. Amer. Chem, Soc., **59**, 1937, p. 107
11. KINCAID, J. F. și TARBELL, D. S., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 3085
12. BADEA, F., Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. Științifică, 1973
13. ALLINGER, N.L. și colaboratorii, Chimie Organique, II, Mc Graw-Hill, 1983
14. TARBELL, D.S. și WILSON, J.W., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1942, P. 607
15. GOERING, H.L. și HIMOTO, W. J., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 1748
16. GERRARD, W., LAPPERT, M.F. și SILVER, H.B., Pr. Chem. Soc., 1957, p. 19
17. BORGULYA, H., MADEJA, R., FAHONI, P., HANSEN, H.H. și SCHMID, H., Helv. Chim. Acta. **56**, nr. 1, 1973, p. 14
18. SERGEEV, P.G., KRUZHALOV, B.D. și SAKHARNOV, A. V., URSS 118, 409, 1959; cf. Chem. Abstr., **54**, 1960, P 420-a
19. VOL'- EPSHTEIN, A.B., YULIN, M.K. și DOBRUSHKINA, I,N., Naftekhim, **10**, nr. 1, 1970, p. 76
20. VILSMAIER, A. și HAACK, A., Ber. **60**, 1927, p. 121; VAN DORMAEL, A., Ind. Chem. Belge, **16**, 1951, p. 433, VILSMEIER, A., Chem. Ztg., **75**, 1951, p. 133
21. PELLONI- TAMAȘ, V. și IOHAN, F., Cromatografia în strat subțire, București, Ed. Tehnică, 1971
22. SAUKOFF, I. și SOURKES, T.L., Canad. J. Biochem. Physicol., **41**, 1963, p. 1381

DESIDERIU KOHN
MARIANA ŞORA
DOINA GABOR

# Studii privind concentrarea soluţiilor apoase de pentaeritrită şi formiat de calciu

C.Z.: 66. 049. 2

*The solubility diagrams at different temperatures (5°C, 21°C, 50°C and 96°C), for the ternary system: water - pentaerythritol - calcium formate, experimentally established, are presented. It is also related the way in which these diagrams are used for reasonable carrying out the separation through concentration and crystallization from aqueous solutions obtained in a technological process.*

*A climbing film evaporating plant for the aqueous pentaerythritol and calcium formate solutions concentration was constructed and tested. On the basis of the determined solubility diagrams and of experimental result, the operating conditions for evaporating pentaerythritol solutions of different concentrations were proposed.*

Pentaeritrita este un produs ce şi-a câştigat un loc bine determinat în producţia industrială, fiind utilizată, în principal, la obţinerea polimerilor alchidici, în locul glicerinei [1].

Pentaeritrita se obţine industrial [2] printr-o singură metodă, bazată pe reacţia dintre acetaldehidă şi formaldehidă, în prezenţa unui agent de condensare alcalin sau alcalino-pământos.

$$4CH_2O + CH_3OHO \xrightarrow{Me^+OH^-} C(CH_2OH)_4 + HCOOMe$$

La sinteză se obţin soluţii apoase, care conţin 5-7% pentaeritrită, 3-5% formiat de calciu, ca produşi principali şi cantităţi variabile din alţi produşi, formaţi în reacţii secundare.

În această lucrare se prezintă diagramele de echilibru lichid-solid pentru sistemul ternar apă-pentaeritrită-formiat de calciu, trasate pe baza determinărilor experimentale, şi utilizarea acestor diagrame la conducerea operaţiunilor de concentrare-cristalizare ale soluţiilor tehnologice.

## Determinarea diagramelor de echilibru

Separarea pentaeritritei şi a formiatului de calciu din soluţiile apoase diluate, rezultate la sinteză, se poate face pe baza solubilităţii diferite a celor doi produşi.

Din figura 1 se observă o creştere pronunţată a solubilităţii în apă a pentaeritritei cu creşterea temperaturii, pe când solubilitatea formiatului de calciu în apă variază foarte puţin. În vederea studiului separării prin cristalizare, pe baza diferenţei de solubilitate, s-au determinat experimental diagramele de echilibru lichid-solid pentru sistemul ternar apă-formiat de calciu-pentaeritrită, la diferite temperaturi, şi anume: 5°C, 21°C, 50°C şi 96°C. La experimentare s-au utilizat substanţe pure.

Pentru construcţia diagramelor de echilibru s-a determinat experimental compoziţia eutecticului ternar (E3), precum şi compoziţia unor puncte de pe curbele ce reprezintă soluţia în apă a celor două substanţe, saturată în una din ele.

Prof. dr. ing. DESIDERIU KOHN, conf. dr. ing. MARIANA ŞORA şi ing. DOINA GABOR,
Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială

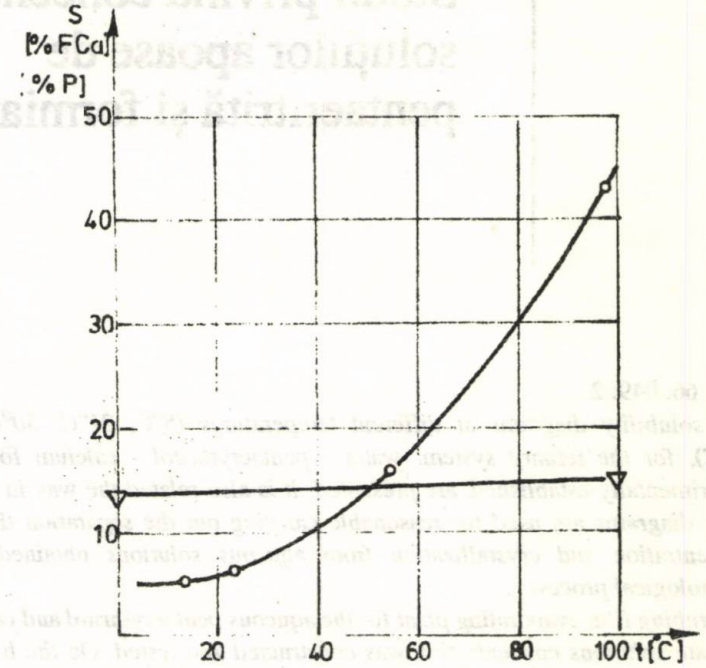



Fig. 1. Variația solubilității în apă a pentaeritritei și a formiatului de calciu, în funcție de temperatură (o- pentaaeritrită, ▽ - formiat de calciu)

**Tabelul 1**

| t, $^0$C | % pentaeritrită | % formiat de calciu | % apă |
|---|---|---|---|
| 5 | 3,85 | 14,18 | 81,90 |
| 21 | 4,20 | 14,40 | 81,32 |
| 50 | 11,80 | 13,12 | 74,91 |
| 96 | 36,59 | 9,09 | 54,28 |

Concentrația formiatului de calciu s-a determinat prin dozarea volumetrică a calciului cu soluție de complexon III, în mediu bazic, în prezența murexidului drept indicator [3]. Pentaeritrita s-a dozat printr-o metodă gravimetrică, constând în obținerea dibenziliden-acetalului pentaeritritei, greu solubil, prin reacție cu benzaldehidă în mediu de acid clorhidric [4]. Apa s-a determinat prin evaporare în etuvă, până la masă constantă.

Pentru determinarea compoziției amestecului eutectic ternar ($E_3$), la o anumită temperatură menținută constantă, s-a preparat o soluție saturată atât în pentaeritrită, cât și în formiat de calciu. Din această soluție s-au luat probe pentru dozarea celor trei componenți.

Compozițiile amestecurilor eutectice ternare sunt redate în tabelul 1

Pentru determinarea compoziției punctelor situate pe curbele de cristalizare a formiatului de calciu, respectiv a pentaeritritei, s-au preparat soluții saturate în formiat de calciu, dar nesaturate în pentaeritrită, precum și soluții saturate în pentaeritrită, dar nesaturate în formiat de calciu. Din aceste soluții s-au luat probe pentru dozarea celor trei componenți.

Diagramele de echilibru la temperaturile de 5°C, 21°C, 50°C și 96°C sunt prezentate în figura 2, iar în figura 3 se prezintă variația concentrației celor trei componenți din eutecticul ternar în funcție de temperatură.

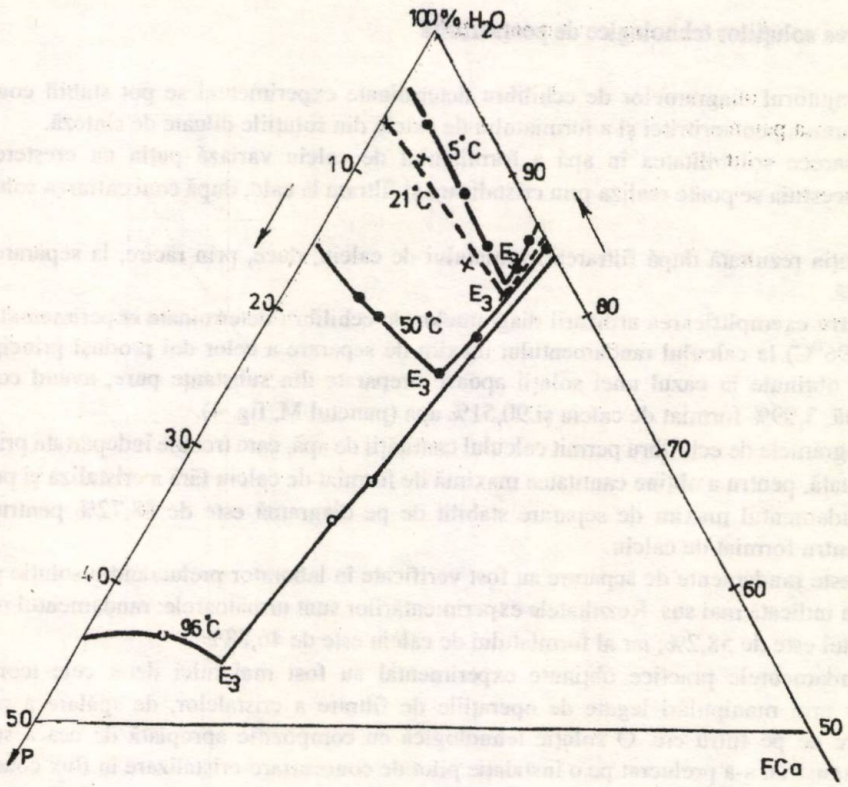



Fig. 2. Diagramele de echilibru lichid-solid în sistemul ternar apă - formiat de calciu - pentaeritrită

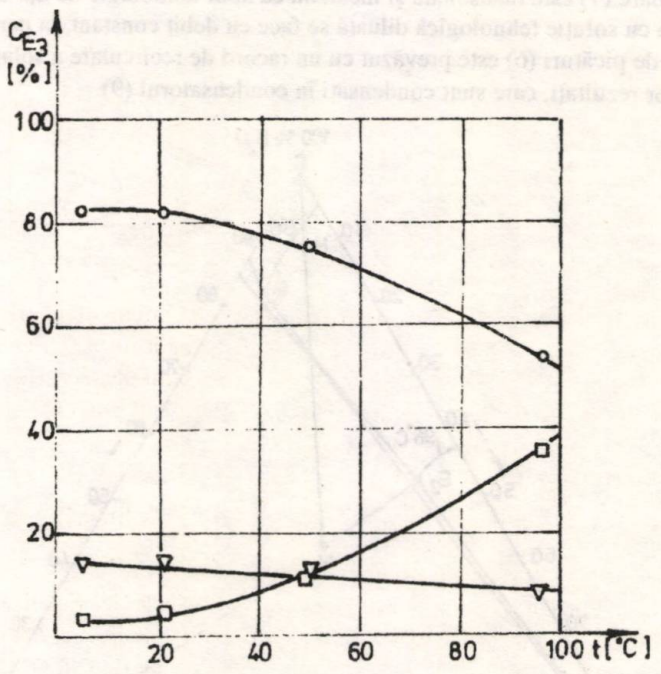



Fig. 3. Variația concentrației celor trei componenți în punctul eutectic ternar
(o- apă, ∇ - formiat de calciu, □-pentaeritrită)

Din figurile 2 și 3 se observă că în amestecurile de compoziție eutectică proporția de apă scade, proporția de pentaeritrită crește, iar cea de formiat de calciu scade foarte puțin cu creșterea temperaturii.

**Concentrarea soluţiilor tehnologice de pentaeritrită**

Cu ajutorul diagramelor de echilibru determinate experimental se pot stabili condiţiile de lucru pentru separarea pentaeritritei şi a formiatului de calciu din soluţiile diluate de sinteză.

Deoarece solubilitatea în apă a formiatului de calciu variază puţin cu creşterea temperaturii, separarea acestuia se poate realiza prin cristalizare şi filtrare la cald, după concentrarea soluţiilor diluate de sinteză.

Soluţia rezultată după filtrarea formiatului de calciu, duce, prin răcire, la separarea cristalelor de pentaeritrită.

Pentru exemplificarea utilizării diagramelor de echilibru determinate experimental (la temperatura de 5°C şi 96°C) la calculul randamentului maxim de separare a celor doi produşi principali, se prezintă rezultatele obţinute în cazul unei soluţii apoase preparate din substanţe pure, având compoziţia: 5,5% pentaeritrită, 3,99% formiat de calciu şi 90,51% apa (punctul M, fig. 4).

Diagramele de echilibru permit calculul cantităţii de apă, care trebuie îndepărtată prin evaporare, din soluţia diluată, pentru a obţine cantitatea maximă de formiat de calciu fără a cristaliza şi pentaeritrita.

Randamentul maxim de separare stabilit de pe diagramă este de 88,72% pentru pentaeritrită şi 62,20% pentru formiat de calciu.

Aceste randamente de separare au fost verificate în laborator prelucrând o soluţie preparată, având compoziţia indicată mai sus. Rezultatele experimentărilor sunt următoarele: randamentul real de separare a pentaeritritei este de 58,2%, iar al formiatului de calciu este de 46,88%.

Randamentele practice obţinute experimental au fost mai mici decît cele teoretice din cauza pierderilor prin manipulări legate de operaţiile de filtrare a cristalelor, de spălare a precipitatelor, de desprindere de pe filtru etc. O soluţie tehnologică cu compoziţie apropiată de cea a soluţiei preparate obţinută industrial s-a prelucrat pe o instalaţie pilot de concentrare-cristalizare în flux continuu, prezentată în figura 5.

Instalaţia constă în principal dintr-o ţeavă fierbătoare verticală (7) cu peliculă ascendentă, prevăzută la partea superioară cu un separator de picături (6), iar la partea inferioară cu un vas de separare a cristalelor (12). Ţeava fierbătoare (7) este manşonată şi încălzită cu abur tehnologic de 2,5-3 at.

Alimentarea cu soluţie tehnologică diluată se face cu debit constant, la partea inferioară.

Separatorul de picături (6) este prevăzut cu un racord de recirculare a soluţiei (5) şi cu un racord de evacuare a vaporilor rezultaţi, care sunt condensaţi în condensatorul (9).

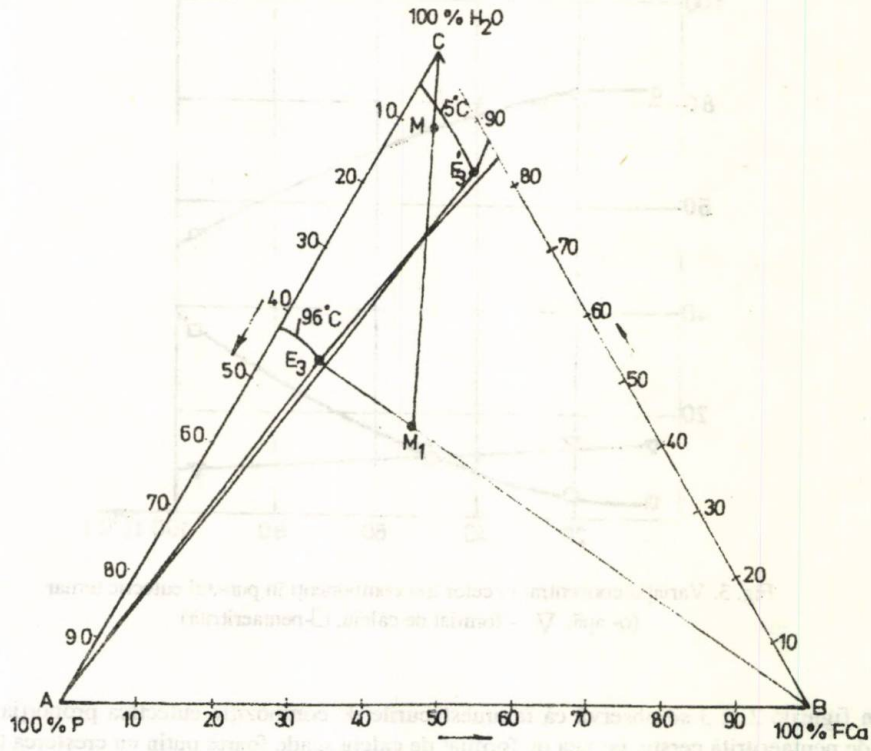



Fig. 4. Calculul randamentului maxim de separare a pentaeritritei

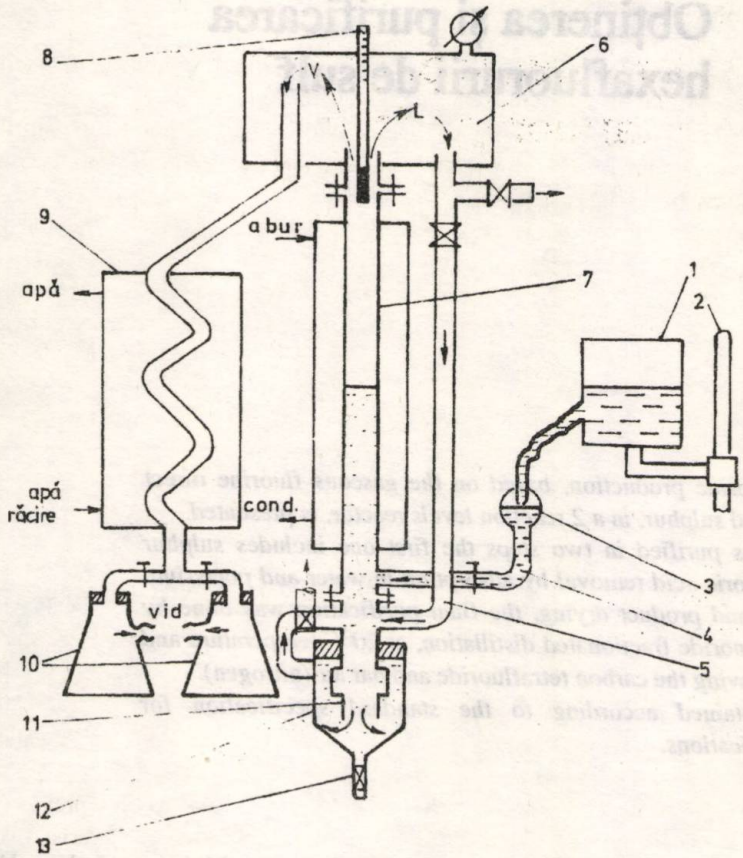



Fig. 5. Instalația pilot pentru concentrare-cristalizare în flux continuu:
*1*-rezervor materie primă;
*2*-stativ cu cremalieră;
*3*-dispozitiv pentru trecerea lichidului într-un singur sens;
*4*-conductă de alimentare;
*5*-conductă de recirculare;
*6*-separator de picături;
*7*-tub evaporator cu peliculă ascendentă
*8*-termometru;
*9*-condensator cu serpentină interioară;
*10*-vase colectoare pentru distilat;
*11*-tub central al cristalizorului;
*12*-vasul de separare a cristalelor;
*13*-racordul pentru evacuarea cristalelor

Vasul de separare a cristalelor (12) permite recircularea unei părți a soluției concentrate și evacuarea continuă a unui debit de soluție concentrată. La partea inferioară a vasului de separare se află racordul pentru evacuarea cristalelor (13), după oprirea instalației.

Procesul de concentrarea a fost astfel condus, încât să existe un raport bine definit între debitul de alimentare cu soluție diluată și debitul de vapori, raport de 1,2, corespunzător obținerii unui randament maxim de separare a formiatului de calciu din soluția diluată folosită. De asemenea, este necesară operarea în condițiile existenței unui anumit raport (16,1) între debitul soluției concentrate, evacuate și debitul de alimentare.

S-a determinat un randament real de separare a pentaeritritei de 33%, respectiv de 50% pentru formiatul de calciu. Se observă că în aceste condiții separarea formiatului de calciu s-a realizat cu randamente bune, dar, datorită dificultăților de cristalizare a pentaeritritei, în prezența chiar a unor mici cantități de produși secundari, randamentul de separare a pantaeritritei a fost redus. Eficacitatea separării pentaeritritei poate fi mărită prin scăderea temperaturii sub 5°C și prin eliminarea impurităților.

## Concluzii

Pe baza diagramelor de echilibru lichid-solid, stabilite experimental la mai multe temperaturi (5°, 21°, 50°, 96° C) s-au propus condițiile de operare la concentrarea soluțiilor tehnologice rezultate în sinteza pentaeritritei pentru a obține randamente cât mai mari. Procedeul de lucru poate fi extins și în cazul separării altor substanțe din amestecuri multicomponente.

## Bibliografie

1. VELEA, I. și MIHAIL, R., Tehnologia sintezei monomerilor, Ed. Tehnică, București, 1966, p. 630
2. KIRK, R.E., și OTHMER, D.F., Enciclopedia of Chemical Technology, Ed. 1, vol. 10., Interscience Publisher., New York, 1950, p. 50
3. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă- Volumetria, București, 1962, p. 488
4. BERLOW, M., BARTH, R. și SNOW, J.E., "The Penthaeritritols", Am. Chem. Soc. Monograph. No. 136, New York, Reinhold Publ. Corp. 1958

DAMIAN AXENTE
MIHAIL ABRUDEAN
AUREL BALDEA

# Obținerea și purificarea hexafluorurii de sulf

C.Z.: 661. 23

*The sulphur hexafluoride production, based on the gaseous fluorine direct action upon the melted sulphur, in a 2 reaction levels reactor, is presented.*
*The raw product was purified in two steps the first one includes sulphur dioxide and hydrofluoric acid removal by adsorption in water and potassium hydroxide solution, and product drying, the final purification was done by liquid sulphur hexafluoride fractionated distillation, at 20°C temperature and 21 bar pressure, removing the carbon tetrafluoride and bar air (nitrogen).*
*The product is obtained according to the standard specification for electrotechnical applications.*

Hexafluorura de sulf a fost obținută pentru prima dată în anul 1902 de către Moissan și Lebeau [1] prin acțiunea directă a fluorului asupra sulfului, care are loc cu degajare de căldură (262 kcal/mol) capabilă să provoace aprinderea sulfului.

În afară de articolele ocazionale despre structura și proprietățile $SF_6$, s-a lucrat puțin cu acest gaz până în anul 1937 când Charlton și Cooper [2] i-au determinat constanta dielectrică arătând că este mult mai mare decât a aerului. Ceva mai târziu Hokhberg [3] propune utilizarea $SF_6$ pentru izolarea cablurilor electrice și a condensatoarelor, iar în Anglia se utilizează pentru izolarea transformatoarelor [4]. Hexafluorura de sulf devine produs comercial începând cu anul 1948 fiind produs în SUA, iar în prezent și în Europa (Anglia, Franța, Germania, Italia).

Datorită stabilității chimice excepționale, a greutății moleculare mari, simetriei și constantei dielectrice, hexafluorura de sulf este utilizată pe scară mare ca gaz izolant în instalații electrice de înaltă tensiune, transformatoare, condensatoare de înaltă frecvență, întrerupătoare electrice, cabluri concentrice, conductoare de undă, instalații de microunde, acceleratoare de particule, laseri etc., având o serie de avantaje față de alți dielectrici.

În această lucrare este prezentată obționerea hexafluorurii de sulf prin fluorurarea sulfului, precum și purificarea produsului brut.

## Partea experimentală

În figura 1 este prezentată schematic instalația de laborator pentru obținerea și purificarea primară a hexafluorurii de sulf.

Fluorul necesar se obține prin electroliza amestecului KF. 2HF în electrolizorul (*2*) (fig. 1) la temperatura de 90-105°C și presiune atmosferică [5]. Electrolitul KF . 2HF s-a obținut din bifluorura de potasiu KHF preparată în reactorul (*1*), (din nichel) din carbonat de potasiu și soluție de acid fluorhidric. În bifluorura de potasiu s-a introdus acid fluorhidric anhidru, care reacționează cu aceasta cu formare de KF, 2HF, sare topită la temperatura de lucru.

Dr. chim. DAMIAN AXENTE, dr. ing. MIHAIL ABRUDEAN și dr. chim. AUREL BALDEA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară Cluj-Napoca

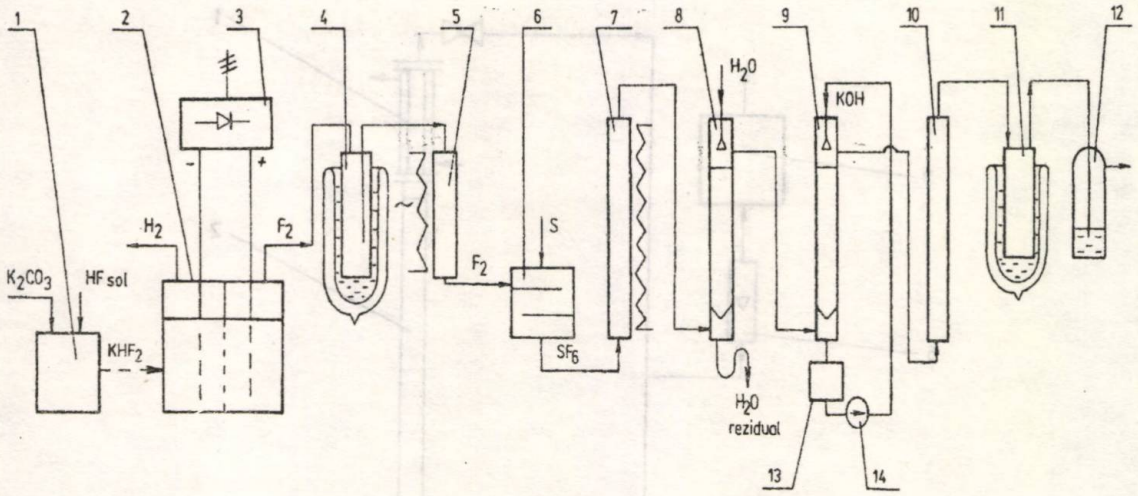



Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru obținerea $SF_6$: *1*-reactor KHF; *2*-electrolizor F; *3*-redresor; *4*-condensor HF; *5*-turn de reținere avansată a HF; *6*-reactor fluorurare sulf; *7*-reactor descompunere; *8*-turn de spălare $SF_6$ cu apă; *9*- turn de spălare $SF_6$ cu KOH; *10*-turn de uscare $SF_6$; *11*-butelie cu produs $SF_6$; *12*-supapă de siguranță; *13*-rezervor KOH soluție; *14*-pompă dozatoare

Electrolizorul (*2*) este alimentat continuu cu HF anhidru în timpul producerii fluorului, pentru a păstra constantă compoziția electrolitului (39-42 % HF).

Fluorul se degajă la anod și este purificat în două etape [6] pentru micșorarea conținutului de HF antrenat. În condensorul (*4*) (fig. 1) (din monel), răcit la -80°C, se reține cea mai mare parte a HF din curentul de fluor gazos, concentrația acidului fluorhidric scăzând de la circa 8% la mai puțin de 2%.

În turnul (*5*), (din nichel) umplut cu pelete de NaF, se face purificarea finală a $F_2$, prin absorbția HF în fluorura de sodiu la temperatura de 100°C, conținutul de acid fluorhidric ajungând sub 1%. Peletele de NaF se pot regenera pentru o nouă absorbție prin încălzire la 280°C în curent de azot.

Electrolizorul este alimentat cu un redresor (*3*) de 100 A, 12 V, cu posibilitate de reglare continuă a tensiunii.

În reactorul (*6*) are loc reacția exotermă:

$$3\,F_2 + S = SF_6 + 262\ kcal \qquad (1)$$

între sulf topit și fluor gazos.

Reactorul, construit din oțel inoxidabil și nichel, are două etaje de reacție (talere), pe care se așează câte 1 kg sulf pulbere. În exterior este prevăzut cu două încălziri electrice de 250 V fiecare, care au rol de a topi sulful înainte de începerea reacției și de a menține temperatura dorită în cele două etaje ale reactorului.

Fluorul gazos pătrunde în reactor prin partea superioară a acestuia și reacționează în primul etaj cu sulful topit. Produșii de reacție gazoși și fluorul nereacționat intră în etajul doi, unde, prin reglarea debitului de fluor, acesta se consumă integral, gazele care părăsesc reactorul ne mai conținând fluor.

Alături de $SF_6$ se produc în mică proporție fluoruri intermediare de sulf, care sunt descompuse termic la 500°C în reactorul tubular (*7*), din nichel,:

$$S_2F_{10} = SF_4 + SF_6$$
$$2\,S_2F_2 = SF_4 + 3\,S \qquad (2)$$

Tetrafluorura de sulf este hidrolizată în turnul de spălare (*8*), din policlorură de vinil, cu umplutură cilindrică 6 x 5 mm, din polietilenă:

$$SF_4 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HF \qquad (3)$$

S-au ales aceste materiale deoarece rezistă la acțiunea corozivă a acidului fluorhidric umed.

În turnul de spălare (*9*) cu soluție de hidroxid de potasiu (circa 10%) are loc reținerea acidului fluorhidric și a dioxidului de sulf (3). Uscarea $SF_6$ se face în turnul (*10*), din oțel inoxidabil, cu sita moleculară 13X, granule de 3 mm diametru. Prin această uscare se asigură un punct de rouă sub -45°C pentru hexafluorura de sulf produsă, care este condensată la -80°C în butelia (*11*) din oțel inoxidabil.

Închiderea instalației față de atmosferă s-a realizat prin supapa de siguranță (*12*), care este un vas barbotor de sticlă cu acid sulfuric concentrat.

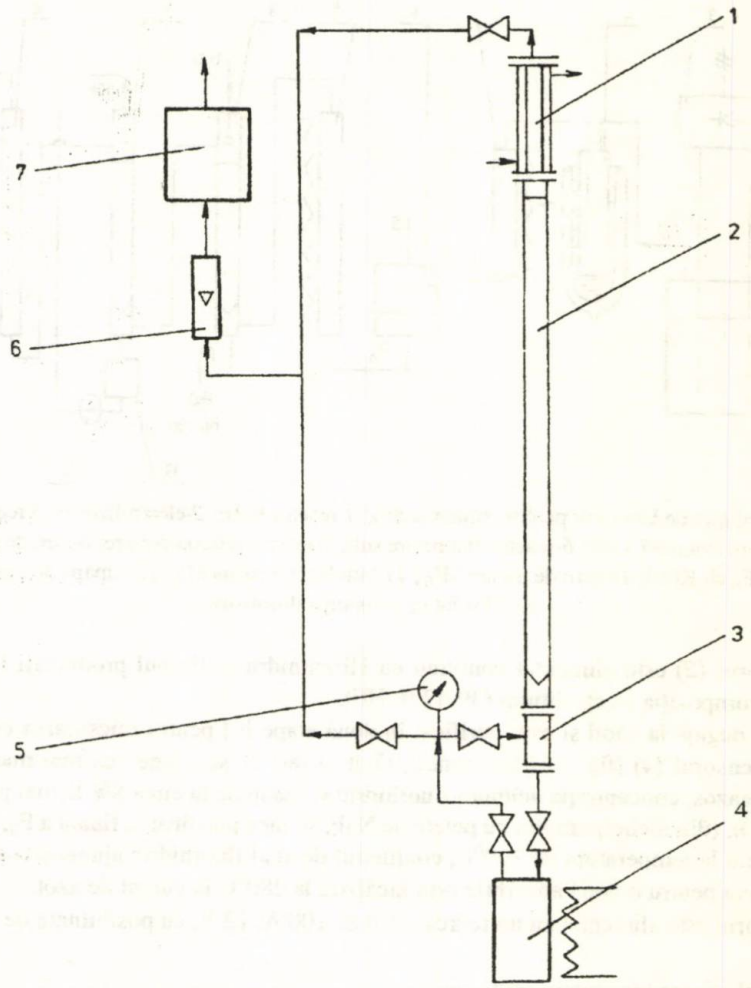



Fig. 2. Schema instalației pentru distilarea fracționată a $SF_6$: *1*-condensor ; *2*-coloana de distilare; *3*-tronson intermediar; *4*-blaz ; *5*-manometru; *6*-debitmetru; *7*-gaz-cromatograf

Purificarea finală a hexafluorurii de sulf s-a făcut prin distilarea fracționată utilizând instalația prezentată schematic în figura 2, compusă din: coloana de distilare (*2*) de 1300 mm lungime și 21 mm diametru interior: condensatorul (*1*) cu cămașa de răcire dublă și serpentină interioară: tronsonul intermediar (*3*), ce permite introducerea gazului la baza coloanei și curgerea lichidului în blazul (*4*), cu o capacitate de 1000 ml, prevăzut cu încălzire electrică reglabilă. Presiunea din instalație se citește pe manometrul (*5*), în domeniul 0-25 bar, iar debitele de gaze extrase la baza, sau la vârful ei, sunt măsurate cu debitmetrul (*6*).

Analiza chimică a gazelor extrase din coloană s-a făcut cu ajutorul unui cromatograf de gaze de tip M9A. În coloana de distilare s-a introdus umplutura de tip Helipak, spirale triunghiulare din oțel inoxidabil, cu diametrul 2,3 x 2,3 x 0,2 mm.

**Rezultate și discuții**

După pornirea electrolizorului și ridicarea intensității la valoarea dorită, în circa 15 min fluorul ajunge la reactorul de fluorurare și, datorită reacției (1), începe creșterea temperaturii celor două talere cu sulf. În regimul tranzitoriu temperatura primului taler crește mai rapid datorită creșterii vitezei de reacție cu temperatura. În figurile 3 și 4 sunt prezentate temperaturile celor două talere ale reactorului pentru o alimentare cu fluor produs la 60-75 A, temperatura celor două zone de reacție fiind 190-200°C, respectiv 150°C. În experiența prezentată în figura 3 s-a admis fluor în reactorul preîncălzit la 80°C, când sulful este solid, iar în cea prezentată în figura 4 fluorul a fost admis după topirea prealabilă a sulfului.

După cum se observă regimul staționar se atinge mult mai repede în al doilea caz. Temperatura reactorului este foarte sensibilă la debitul de fluor, o creștere cu 10 A a curentului de electroliză modificând imediat temperaturile celor două etaje de reacție.

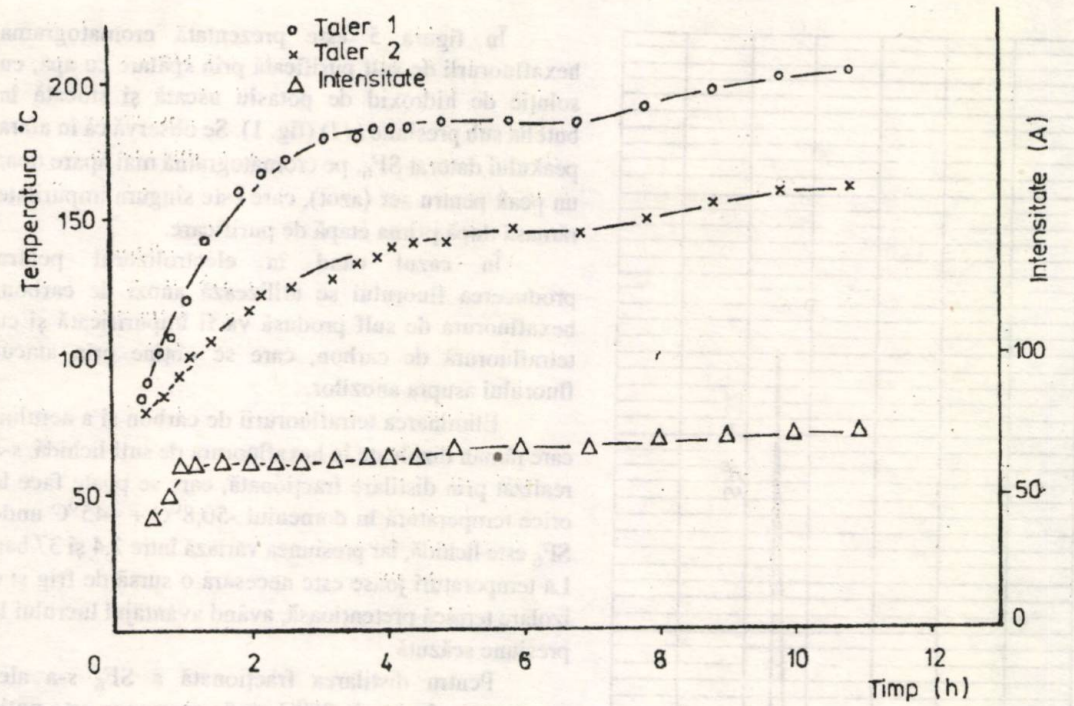



Fig. 3. Variația temperaturii celor două talere de reacție și a intensității curentului de electroliză cu timpul

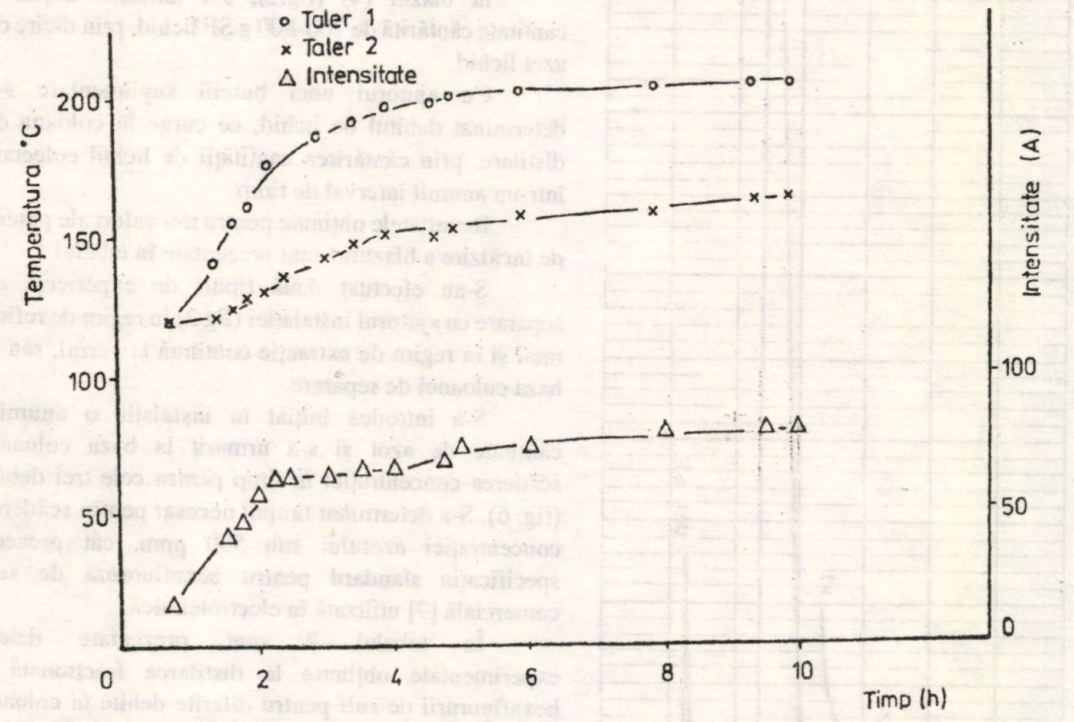



Fig. 4. Variația temperaturii celor două talere de reacție și a intensității curentului de electroliză cu timpul, fluorurarea sulfului fiind pornită după topirea sulfului

Pentru un curent de electroliză de 100 A se obține un regim autoterm, dacă se lucrează peste această valoare căldura suplimentară trebuie să fie evacuată printr-un sistem de răcire adecvat.

În experiența ale cărei rezultate sunt prezentate în figura 3 în cele trei ore de funcționare în regim staționar la un curent de electroliză de 62 A s-au produs 3,1 moli de fluor, hexafluorura colectată de 145 g (aproximativ 1 mol) corespunzînd cantității de fluor produse.

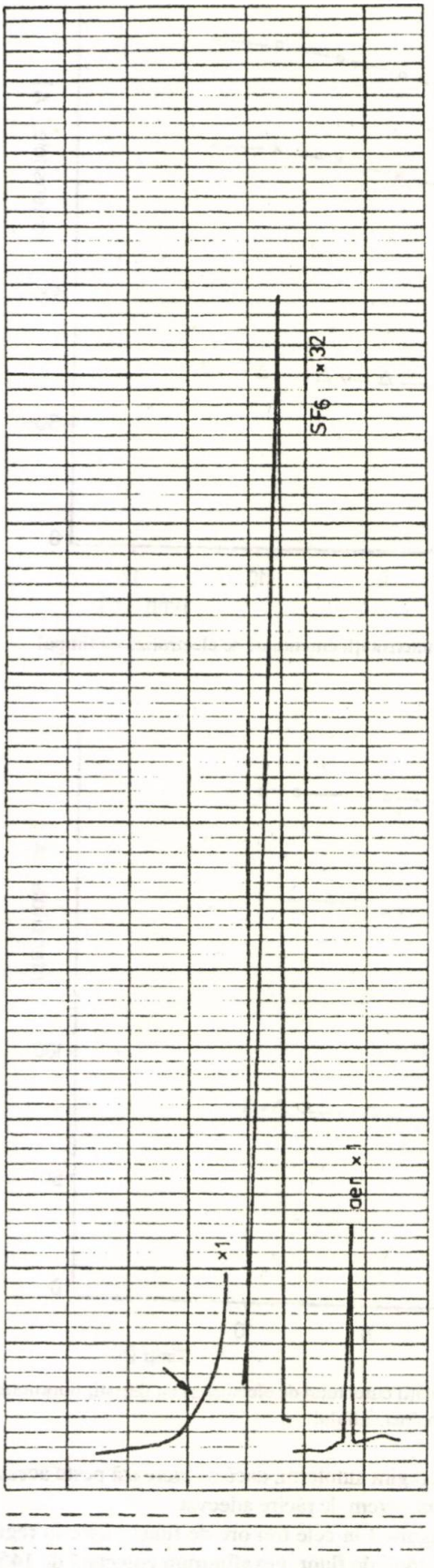



Fig. 5. Cromatograma hexafluorurii de sulf produsă după purificarea primară

În figura 5 este prezentată cromatograma hexafluorurii de sulf purificată prin spălare cu apă, cu soluție de hidroxid de potasiu uscată și stocată în butelia sub presiune (*11*) (fig. 1). Se observă că în afara peakului datorat $SF_6$, pe cromatogramă mai apare doar un peak pentru aer (azot), care este singura impuritate rămasă după prima etapă de purificare.

În cazul când în electrolizorul pentru producerea fluorului se utilizează anozi de carbon, hexafluorura de sulf produsă va fi impurificată și cu tetrafluorură de carbon, care se obține prin atacul fluorului asupra anozilor.

Eliminarea tetrafluorurii de carbon și a aerului, care rămân dizolvate în hexafluorura de sulf lichidă, s-a realizat prin distilare fracționată, care se poate face la orice temperatură în domeniul -50,8°C ÷ +45°C unde $SF_6$ este lichidă, iar presiunea variază între 2,4 și 37 bar. La temperaturi joase este necesară o sursă de frig și o izolare termică pretențioasă, având avantajul lucrului la presiune scăzută.

Pentru distilarea fracționată a $SF_6$ s-a ales temperatura în jur de 20°C, unde presiunea este puțin mai mare de 21 bar, iar ca agent de răcire s-a utilizat apa.

În blazul (*4*) (fig.2), s-a introdus inițial o cantitate cântărită de 700-800 g SF lichid, prin răcire cu azot lichid.

Cu ajutorul unei butelii suplimentare s-a determinat debitul de lichid, ce curge în coloana de distilare, prin cântărirea cantității de lichid colectată într-un anumit interval de timp.

Rezultatele obținute pentru trei valori ale puterii de încălzire a blazului sunt prezentate în tabelul 1.

S-au efectuat două tipuri de experiențe de separare cu ajutorul instalației (fig 2) în regim de reflux total și în regim de extracție continuă la vârful, sau la baza coloanei de separare.

S-a introdus inițial în instalație o anumită cantitate de azot și s-a urmărit la baza coloanei scăderea concentrației în timp pentru cele trei debite (fig. 6). S-a determinat timpul necesar pentru scăderea concentrației azotului sub 500 ppm, cât prevede specificația standard pentru hexafluorura de sulf comercială [7] utilizată în electrotehnică.

În tabelul 2 sunt prezentate datele experimentale obținute la distilarea fracționată a hexafluorurii de sulf pentru diferite debite în coloana de separare.

"Separarea " dată în ultima coloană a tabelului s-a calculat ca raportul dintre concentrația azotului în condensator și blaz. În experiența a doua (tabelul 2) s-a urmărit și concentrația tetrafluorurii de carbon care, la baza coloanei a scăzut în 75 min de la 120 ppm la 10 ppm, în timp ce în condensor a atins valoarea de 0,38%.

**Tabelul 1**

VARIAȚIA DEBITULUI DE HEXAFLUORURĂ DE SULF DIN COLOANĂ ÎN FUNCȚIE DE PUTEREA DE ÎNCĂLZIRE A BLAZULUI

| Presiune, bar | Debit, | | Putere încălzire blaz, W | Temperatura apei de răcire, $^0C$ |
|---|---|---|---|---|
| | g/h | ml/cm . min | | |
| 16,2 - 23,8 | 726 | 2,55 | 72 | 8 |
| 16,7 - 17,5 | 2050 | 7,20 | 125 | 10 |
| 18,3 - 21,6 | 2550 | 8,96 | 200 | 11 |

**Tabelul 2**

CONCENTRAȚIA AZOTULUI ÎN BLAZ ȘI CONDENSATOR PENTRU DIFERITE DEBITE ÎN COLOANA DE DISTILARE

| Nr. exp. | Debit lichid coloană, g/h | Timp, min | Concentrație inițială azot în blaz, % | Concentrație finală azot în blaz, ppm | Concentrație maximă azot în condensator, % | Separare |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 726 | 90 | 7,68 | 450 | 31,0 | 688 |
| 2 | 2050 | 75 | 0,038 | 190 | 6,16 | 324 |
| 3 | 2050 | 65 | 6,85 | 480 | 37,4 | 779 |
| 4 | 2050 | 75 | 8,61 | 430 | 27,9 | 649 |
| 5 | 2550 | 20 | 5,0 | 330 | 24,2 | 733 |

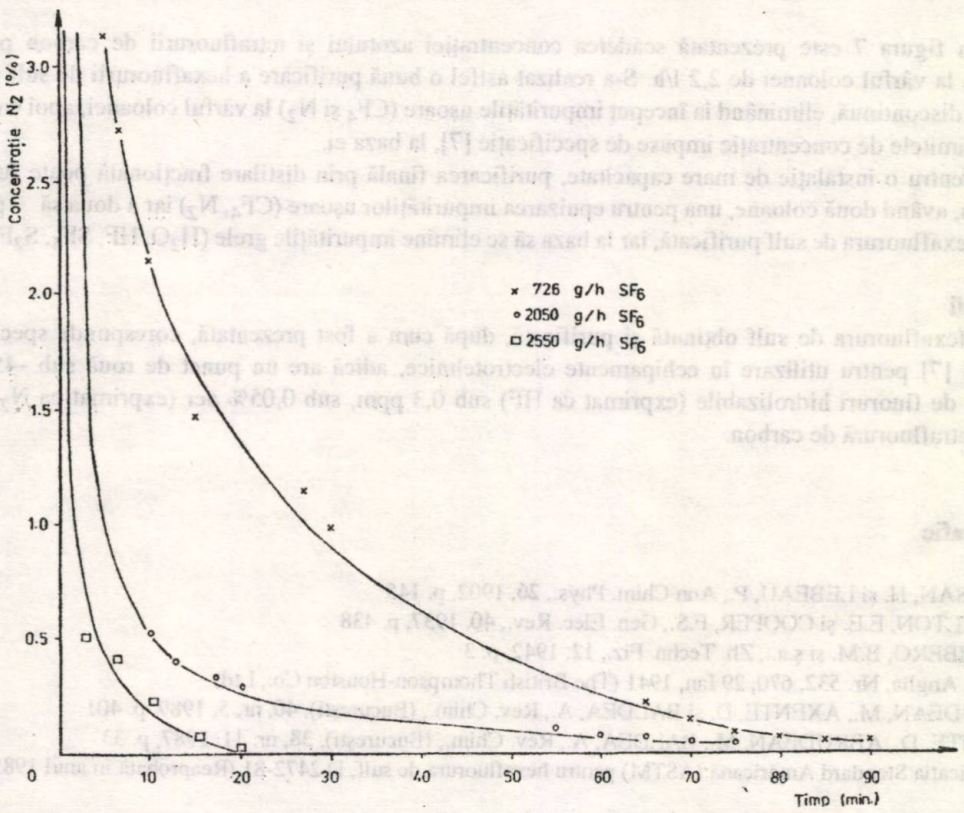



Fig. 6. Variația concentrației azotului în funcție de timpul de distilare pentru trei debite în coloana de separare

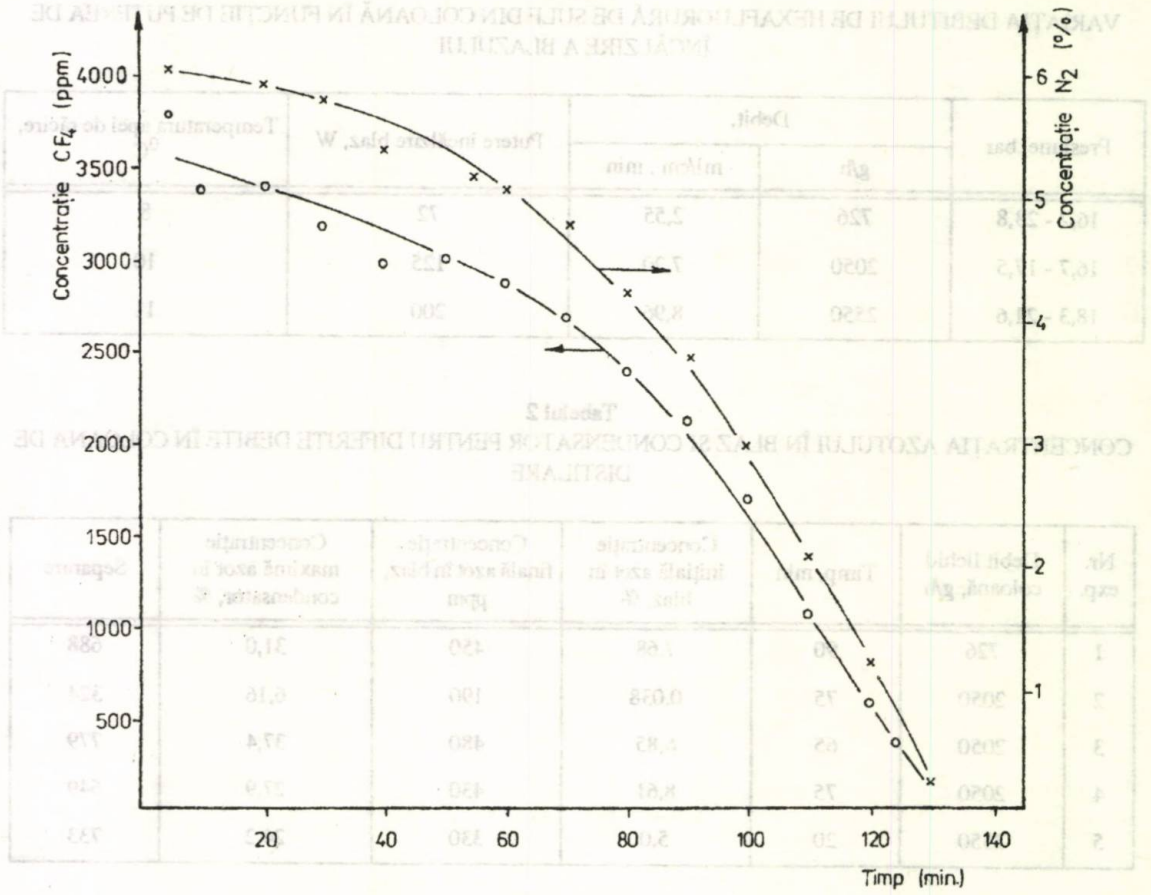



Fig. 7. Variația concentrației tetrafluorurii de carbon și a azotului în funcție de timpul de distilare

În figura 7 este prezentată scăderea concentrației azotului și tetrafluorurii de carbon pentru o extracție la vârful coloanei de 2,2 l/h. S-a realizat astfel o bună purificare a hexafluorurii de sulf printr-o distilare discontinuă, eliminând la început impuritățile ușoare ($CF_4$ și $N_2$) la vârful coloanei, apoi colectând $SF_6$, în limitele de concentrație impuse de specificație [7], la baza ei.

Pentru o instalație de mare capacitate, purificarea finală prin distilare fracționată poate funcționa continuu, având două coloane, una pentru epuizarea impurităților ușoare ($CF_4$, $N_2$) iar a doua să producă la vârf hexafluorura de sulf purificată, iar la baza să se elimine impuritățile grele ($H_2O$, HF, $SF_4$, $S_2F_{10}$ etc.).

## Concluzii

Hexafluorura de sulf obținută și purificată, după cum a fost prezentată, corespunde specificației standard [7] pentru utilizare în echipamente electrotehnice, adică are un punct de rouă sub -45°C, un conținut de fluoruri hidrolizabile (exprimat ca HF) sub 0,3 ppm, sub 0,05% aer (exprimat ca $N_2$) și sub 0,05% tetrafluorură de carbon.

## Bibliografie

1. MOISSAN, H. și LEBEAU, P., Ann Chim. Phys., **26**, 1902, p. 145
2. CHARLTON, E.E. și COOPER, F.S., Gen. Elec. Rev., **40**, 1937, p. 438
3. HOKHBERG, B.M. și ș.a.., Zh. Techn. Fiz., **12**, 1942, p. 3
4. Brevet Anglia, Nr. 532, 670, 29 Ian, 1941 (The British Thompson-Houston Co., Ltd)
5. ABRUDEAN, M., AXENTE, D. și BALDEA, A., Rev. Chim., (București), **40**, nr. 5, 1989, p. 401
6. AXENTE, D., ABRUDEAN, M., BALDEA, A., Rev. Chim., (București), **38**, nr. 11, 1987, p. 33
7. Specificația Standard Americană (ASTM) pentru hexafluorura de sulf, D 2472-81 (Reaprobată în anul 1985)

Intrat în redacție: 18 VIII 1993

VIRGINIA COMAN
CONSTANTIN MĂRUȚOIU
GHEORGHE MARCU
RODICA GRECU

# Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic

## I. Silicagel R *n*-octil

C.Z.: 661. 183. 7

*The paper presents the way of getting the R silicagel, chemically modified based on 1-octene, as well as its characterization as a stationary phase in the inverse-phase liquid chromatography.*

Începând cu mijlocul anilor '70, cromatografia cu faze inverse s-a dezvoltat pentru a deveni cea mai importantă ramură a cromatografiei de lichide de înaltă performanță, cromatografia cu faze normale, cea mai utilizată în cromatografia clasică de lichide, pierzându-și rolul principal [1,2].

Modificarea suprafeței unor sorbenți de natură anorganică presupune reducerea parțială sau totală a polarității superficiale a acestora, prin fixarea fizică sau chimică a unei componente organice. În compensație, fazele mobile folosite devin mult mai polare, comparativ cu cele utilizate în cromatografia de lichide convențională.

Termenul de cromatografie de lichide cu faze inverse definește tocmai schimbarea polarității fazelor, și anume: faze staționare nepolare sau parțial polare și faze mobile puternic polare, constituite în majoritatea cazurilor din amestecuri binare sau ternare apă-solvenți organici [1-3].

Modificarea chimică a suprafeței sorbenților (cel mai des folosit este silicagelul) permite obținerea de noi faze staționare, cunoscut fiind faptul că numărul fazelor staționare este restrâns, iar compușii organici sunt de o mare varietate. Natura derivatului organic este influențată direct de structura componentului, care se separă. Astfel, obținerea de faze staționare chimic legate a cauzat progrese în cromatografia de lichide privind creșterea spectrului selectivității, îmbunătățirea eficienței și, în anumite situații, simplificarea modului de lucru [3].

Majoritatea metodelor de grefare a fazei organice la suprafața silicagelului se bazează pe reacția clasică de "silanizare" a grupelor silanol superficiale. Aceasta constă în reacția grupelor silanol accesibile cu silanii organofuncționali modificatori, conform ecuației (1):

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH \quad + \quad Si\,R_nX_{4-n} \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-Si\,R_nX_{3-n} \quad + \quad HX \qquad (1)$$

unde: *X* reprezintă gruparea reactivă (metoxi, etoxi, clorură);
*R*- radical alchil sau alchil substituit;
$n = 1,2,3$

Modificarea chimică a suprafeței porilor presupune eliminarea grupărilor silanolice (Si-OH) în sensul obținerii unor grupări siloxanice (Si-O-Si-C), la care se leagă prin intermediul legăturilor Si-C resturi alifatice sau aromatice. Modificarea chimică a suprafeței silicagelului este o reacție incompletă a suprafeței cu un reactiv silan. Gradul de silanizare depinde de : caracteristicile suprafeței silicagelului; natura modificatorului; condițiile de lucru etc. Modificatorul este orientat la suprafața silicagelului sub forma unui

Chim. VIRGINIA COMAN, dr. chim.CONSTANTIN MĂRUȚOIU, fiz. RODICA GRECU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca. Prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Chimie Industrială

monostrat dens, lanțurile de ligand grefate pe suprafață rămân flexibile și mobile, realizându-se o acoperire omogenă de un grad dependent de modificator (moleculele lichide sunt fixate cu un capăt de suprafața granulei suport printr-o legătură chimică - sistem "perie" sau "arici") [1, 4-6].

În această lucrare este descrisă sinteza silicagelului R modificat chimic cu *n*-octil și caracterizarea acestuia prin analiză elementară de carbon și hidrogen, suprafață specifică, spectroscopie în infraroșu și testare cromatografică pe strat subțire.

**Partea experimentală**

Sinteza silicagelului R modificat chimic pe bază de hidrocarbură $nC_8$ implică două etape:

*Sinteza modificatorului n-octiltriclorsilan*

S-a lucrat la un raport molar silicocloroform : 1-octenă = 1,3:1, în prezență de acid hexacloroplatinic. Sinteza are loc pe baia de apă, într-un balon (250 ml) cu fund rotund cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, agitator mecanic și termometru. În balon s-au introdus: 25,5 ml silicocloroform ($\rho$=1,383 g/cm$^3$), 31,4 ml 1-octenă ($\rho$=0,713 g/cm$^3$) și 0,8 x $10^{-5}$ g catalizator. S-a lucrat cu un exces de 30% silicocloroform. Se pornește agitarea și se introduce, în picături, 1-octenă, la o temperatură a masei de reacție de 40-50 °C. Reacția este condusă sub agitare continuă 4 h la 120°C. Produsul obținut a fost studiat cu ajutorul spectroscopiei IR și al analizei elementare.

*Sinteza silicagelului R modificat chimic n-octil*

S-a lucrat la un raport masic silicagel R (Institutul de Chimie Cluj-Napoca): *n* - octiltriclorsilan = 2,5:1. Sinteza are loc într-un balon (250 ml) cu fund rotund cu trei gâturi, necesare pentru: refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, agitator mecanic, termometru și barbotor de gaz. În balon s-au introdus: 50 g silicagel R, 17,5 ml *n*-octiltriclorsilan ($\rho$ = 1,075 g/cm$^3$) și 175 ml xilen (mediu de reacție). Modificatorul se introduce în picături, după ce amestecul din balon atinge temperetura de 60°C. Reacția este condusă la 60°C, timp de 4 h, sub agitare continuă și pe baie de apă. Produsul rezultat se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu următorii solvenți în ordinea: xilen, clorură de metilen și eter etilic anhidru.

Silicagelul R modificat chimic *n*-octil a fost caracterizat prin: analiză elementară de C și H, suprafață specifică, spectre IR și test cromatografic.

Comportamentul cromatografic al silicagelului R modificat chimic *n*-octil s-a determinat prin separarea a 6 coloranți (s-au preparat soluții standard 0,1% în etanol, individual și în amestec) pe plăci (20 x 20 cm; 0,3 mm) preparate cu un liant organic (5%) în alcool etilic (tabelul 2).

Developarea s-a realizat prin tehnica ascendentă, într-o cameră cromatografică N saturată, folosind fazele mobile: benzen-acetonă (10:90, v/v) și benzen-acetonă-apă (10:90:1 v/v). Distanța de migrare a fost de 10 cm și temperatura mediului de 17°C. Testările cromatografice s-au efectuat în paralel pe plăci cu silicagel R (nemodificat) și pe plăci cu silicagel R modificat chimic $nC_8$.

**Rezultate și discuții**

Cele două etape ale sintezei au la bază reacțiile (2) și (3):

*Sinteza modificatorului ($nC_8SiCl_3$)*

$$\underset{\text{1-octenă}}{CH_3-(CH_2)_5-CH=CH_2} + \underset{\text{silico-cloroform}}{HSiCl_3} \xrightarrow{Pt^{4+}} \underset{\textit{n}\text{-octiltriclorsilan}}{CH_3-(CH_2)_6-CH_2-SiCl_3} \qquad (2)$$

*Sinteza silicagelului R modificat chimic n-octil*

$$\underset{\substack{\text{silicagel}\\ \text{(suport}\\ \text{hidroxilat)}}}{\left[\begin{array}{l} -OH \\ -OH \\ -OH \end{array}\right.} + \underset{\substack{\textit{n}\text{-octiltriclorsilan}\\ \text{(modificator funcțional)}}}{\begin{array}{l} Cl \\ Cl-Si-CH_3-(CH_2)_7-CH_3 \\ Cl \end{array}} \xrightarrow{-3\,HCl} \underset{\substack{\text{silicagel modificat chimic } \textit{n}\text{-octil}\\ \text{(fază staționară modificată chimic}\\ \text{nepolar)}}}{\left[\begin{array}{l} -O \\ -O-Si-CH_2-(CH_2)_6-CH_3 \\ -O \end{array}\right.} \qquad (3)$$

Reacţiile au decurs cu randamente între 80-85%.

Rezultatele măsurătorilor de analiză elementară şi suprafaţă specifică (măsurată prin metoda BET) sunt date în tabelul 1. În baza formulei (1) s-a determinat prin calcul densitatea de acoperire "α"[7] (tabelul 1):

$$\alpha = \frac{10^6 C}{(1200N - CM)\,S} \quad (\mu mol/m^2) \qquad (1)$$

unde: C este % carbon măsurat prin analiza elementară;

*N* - numărul atomilor de carbon din ligand;

*M* - masa moleculară relativă a unităţii de ligand;

*S* - suprafaţa specifică a silicagelului modificat.

Din analiza datelor tabelului 1 (prezenţa C şi H în silicagelul modificat chimic $nC_8$, scăderea suprafeţei specifice a silicagelului modificat $nC_8$ comparativ cu cel nemodificat) rezultă modificarea suprafeţei silicagelului din hidrofilă (silicagel) în hidrofobă (silicagel n-octil). Datele tabelului 1 indică o acoperire bună a suprafeţei silicagelului cu *n*-octil, având în vedere faptul că $\%C_{teor} = 10,6$ (raport masic $SiO_2 : nC_8SiCl_3 = 2,5:1$).

Spectrele IR, înregistrate pe un spectrofotometru Zeiss Jena IR-75 în pastilă de KBr, sunt redate în figura 1, atât pentru silicagelul nemodificat, cât şi pentru silicagelul modificat chimic *n*-octil.

Silicagelul chimic legat $nC_8$ presupune unele modificări, şi anume: scăderea numărului de grupări -OH superficiale ale silicagelului; prezenţa grupărilor $-CH_2-$ din silanul chimic legat la suprafaţa silicagelului; o varietate mai mare de legături Si-O. În spectrul silicagelului modificat $nC_8$, acestea se reflectă în: diminuarea intensităţii benzilor ν (OH) din domeniul 3200-3600 $cm^{-1}$, modificarea formei benzilor ν (Si-O) şi (Si-O-Si) din domeniul 800-1300 $cm^{-1}$ şi apariţia benzilor noi din domeniul 2800-3000 $cm^{-1}$ caracteristice vibraţiei ν (C-H).

Rezultatele testului cromatografic sunt prezentate în tabelul 2 şi figurile 2,3

**Tabelul 1**

GRADUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEŢEI SILICAGELULUI CU *n*-OCTIL (PROCENTE CARBON- %C, PROCENTE H- %H, SUPRAFAŢA SPECIFICĂ- $S_{BET}$, DENSITATEA DE ACOPERIRE – α)

| Silicagel | C, % | H, % | $S_{BET}$, $m^2/g$ | α, $\mu mol/m^2$ |
|---|---|---|---|---|
| nemodificat | - | - | 296 | - |
| modificat $nC_8$ | 8,45 | 2,95 | 159 | 3,30 |

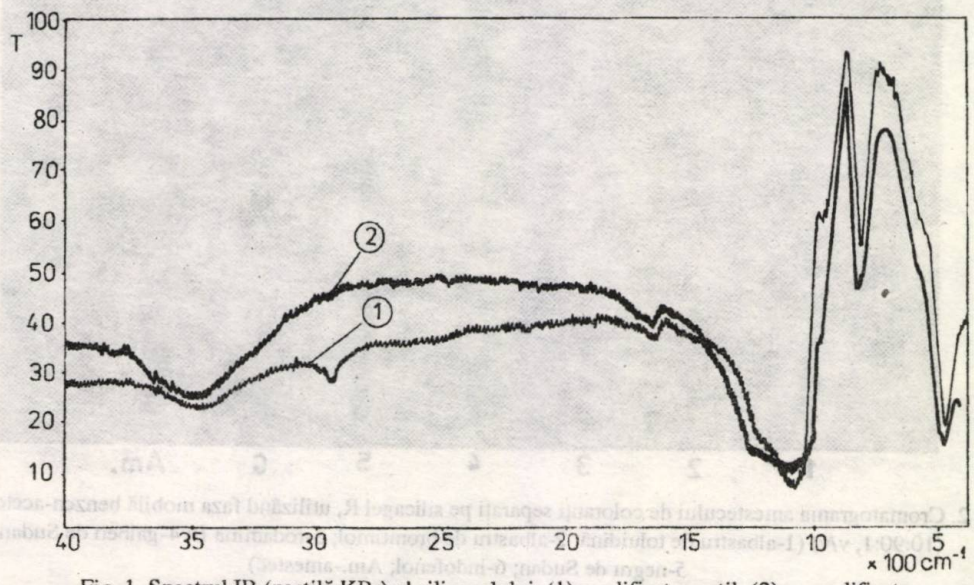



Fig. 1. Spectrul IR (pastilă KBr) al silicagelului: (1) modificat *n*-octil; (2) nemodificat

**Tabelul 2**

VALORILE Rf x 100 ALE COLORANȚILOR SEPARAȚI PE PLĂCI CROMATOGRAFICE CU SILICAGEL R ȘI SILICAGEL R *n*-OCTIL

| Nr. ctr. | Denumirea colorantului | Rf x 100 | | | | | | | | Culoarea |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | benzen-acetonă 10:90, v/v | | | | benzen-acetonă-apă 10:90:1, v/v | | | | |
| | | $SiO_2$ | | $SiO_2$-$C_8$ | | $SiO_2$ | | $SiO_2$-$C_8$ | | |
| | | ind.* | am.** | ind.* | am.** | ind.* | am.** | ind.* | am.** | |
| 1. | Albastru de toluidină | 0 | - | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 | albastru |
| 2. | Albastru de bromtimol | 52 | - | 3 | 3 | 40 | - | 7 | 6 | galben |
| 3. | Rodamină B | 30 | - | 5 | 6 | 24 | - | 15 | 21 | ciclam |
| 4. | Galben de Sudan | 55 | - | 63 | 63 | 42 | - | 55 | 54 | portocaliu |
| 5. | Negru de Sudan | 60 | - | 8<br>27 | 8<br>26 | 38 | - | 13<br>36 | 12<br>34 | negru<br>albastru închis |
| 6. | Indofenol | 35 | - | 38 | 36 | 20 | - | 42 | 40 | mov (albastru) |

* individual; ** amestec

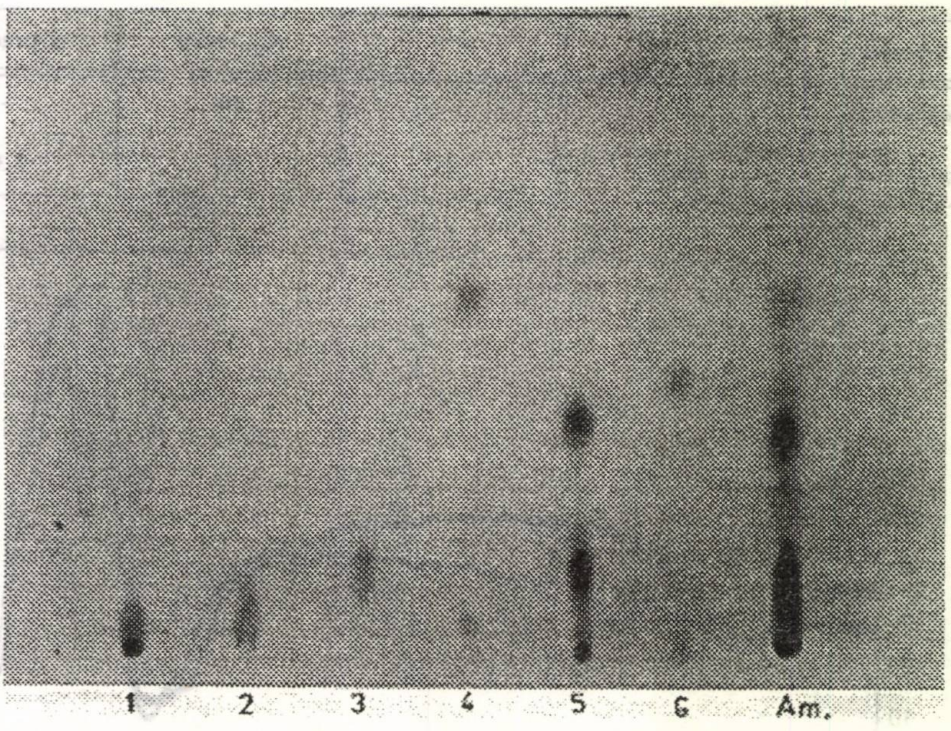



Fig 2. Cromatograma amestecului de coloranți separați pe silicagel R, utilizând faza mobilă benzen-acetonă-apă (10:90:1, v/v) (1-albastru de toluidină: 2-albastru de bromtimol; 3-rodamină B; 4-galben de Sudan; 5-negru de Sudan; 6-indofenol; Am.-amestec)

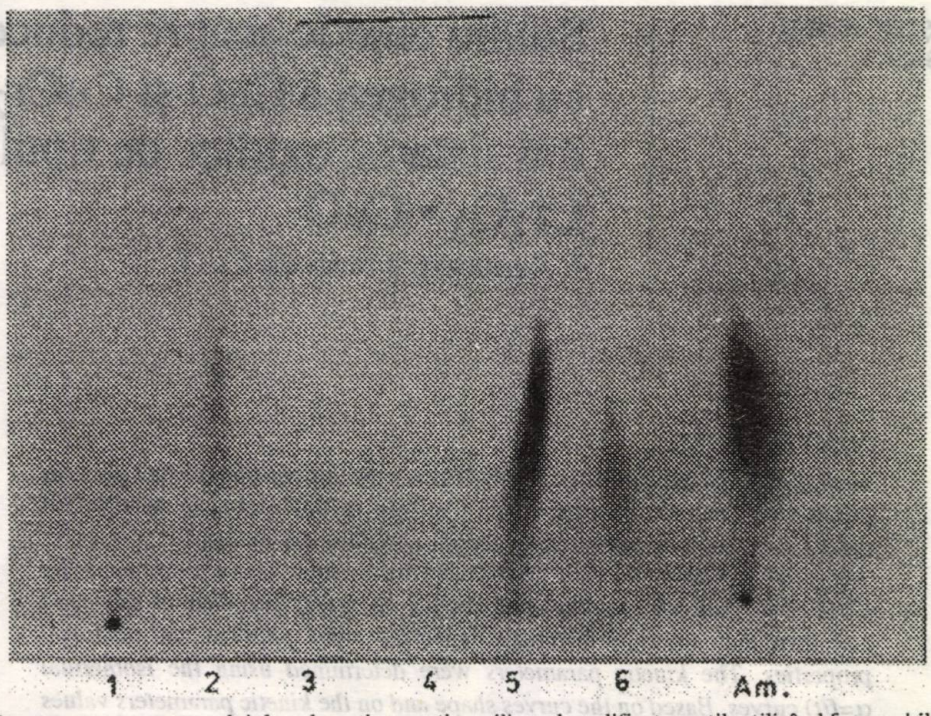



Fig 3. Cromatograma amestecului de coloranți separați pe silicagel modificat *n*-octil, utilizând faza mobilă benzen-acetonă-apă (10:90:1, v/v) (1-albastru de toluidină: 2-albastru de bromtimol; 3-rodamină B; 4-galben de Sudan; 5-negru de Sudan; 6-indofenol; Am.-amestec)

Din analiza datelor prezentate în tabelul 2 și figura 2 reiese că cei șase coloranți nu sunt separați pe plăcile cromatografice cu silicagel R, utilizând cele două faze mobile menționate. În cazul utilizării plăcilor cromatografice cu silicagel R modificat $nC_8$ (obținut din același silicagel R) și efectuarea developării în condiții de lucru identice (fază mobilă, temperatură, grad de saturare) s-au realizat separări foarte bune (fig. 3 și tabelul 2). De asemenea, se poate observa și o schimbare a ordinii de migrare (la coloranții 2 și 6), precum și o modificare a culorii în cazul indofenolului (albastru-silicagel; mov-silicagel modificat $nC_8$).

## Concluzii

Silicagelul modificat chimic obținut pe bază de 1-octenă, pornind de la silicagel R, cu randament bun, are caracteristici fizico-chimice și comportare cromatografică ce îi permite utilizarea ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire (cu fază inversă).

## Bibliografie

1. UNGER, K.K. și LORK, K.D., Eur. Chromatogr. News, **2**, nr. 2, 1988, p. 14
2. BRINKMAN, U.A.T. și DE VRIES, G., J.H.R.C. & C.C., **5**, 1982, p. 476
3. HAUCK, H.E., MACK, M. și JOST, W., Chromatogr. Sci., **55**, 1991, p. 87
4. GEISS, F., Fundamentals of Thin-Layer Chromatography, Ed. Hüthig, Heidelberg-Basel-New York, 1987, p. 226
5. UNGER, K.K., BECKER, N. și ROUMELIOTIS, P., J.Chromatogr., **125**, 1976, p. 115
6. KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.J. și FARLEE, R.D., Anal. Chem., **61**, 1989, p.2
7. MEIOUET, F., FELIX, G., TAIBI, H., HOMMEL, H. și LEGRAND, A.P., Chromatographia, **31**, 1991, p.335

Intrat în redacție: 14 XII 1993

MIRCEA ŞTEFĂNESCU
VIOREL SASCA

# Studiu cinetic asupra reducerii cu hidrogen a CuO şi $CuCr_2O_4$ din sisteme oxidice de tipul $Cr_2O_3 \cdot CuO$

## I. Reducere a fazei de CuO

C.Z.: 542. 941. 7

*The kinetics and mechanism of the hydrogen reduction reaction of CuO phase in presence of $CuCr_2O_4$ from the $CrO_3$: CuO system was studied in the 0,5-35% moll. $Cr_2O_3$ composition range by thermogravimetrical analysis.*
*The oxide compounds were synthesized by thermal decomposition of the Cr(III)-Cu(II) complex compounds having the glyoxilate dianion as ligand and then they were characterized regarding some physical and chemical properties. The kinetic parameters were determined using the isothermal $\alpha=f(t)$ curves. Based on the curves shape and on the kinetic parameters values conclusions were drawn concerning the $CuCr_2O_4$ presence influence on the CuO reduction.*

Procesele de cataliză, îndeosebi cele care se produc în prezenţa catalizatorilor solizi se caracterizează printr-un grad deosebit de complexitate. Aceasta se datorează în primul rând faptului că procesul catalitic global decurge printr-un număr mare de studii succesive cum sunt: difuziunea reactantului din faza gazoasă spre suprafaţă şi în interiorul porilor catalizatorului solid; adsorbţia reactantului pe centrii activi ai catalizatorului; reacţia superficială propriu-zisă etc.

În al doilea rând, natura şi structura chimică a centrilor activi de pe suprafeţele catalitice, suferă modificări esenţiale în timpul procesului, datorită interacţiei reactant-catalizator. Mediul reactant poate să favorizeze modificări ale compoziţiei chimice a catalizatorului, cu formare de faze noi, sau fără formare de faze noi, dar ambele situaţii afectează proprietăţile catalitice.

Pentru catalizatorii oxidici aceste modificări se referă în primul rând la creşterea sau scăderea conţinutului de oxigen faţă de compoziţia stoichiometrică [1,2].

Centrii activi aparţin în general unor forţe superficiale instabile, caracterizate prin energii libere diferite de valorile de echilibru. Generarea unor reţele cristaline cu un număr mare de defecte este realizabilă prin sinteza în condiţii de suprasaturare, tratament chimic preliminar, introducerea unor ioni străini în reţeaua de bază etc.

În acest sens amestecurile de oxizi s-au dovedit a avea o activitate şi selectivitate catalitică superioare comparativ cu oxizii individuali corespunzători.

În toate cazurile, însă, natura şi compoziţia atmosferei în care se desfăşoară reacţia, influenţează puternic starea de oxidare a cationilor, compoziţia fazală a solidului şi implicit proprietăţile catalitice ale acestuia [3].

Compuşii oxidici pe bază de cupru şi crom sunt cunoscuţi catalizatori de hidrogenare sau dehidrogenare, în funcţie de compoziţie şi condiţiile de preparare [4-6].

M.Pospisil şi J.Cabicar [7], prin studiul termogravimetric al reducerii amestecului de oxizi de cupru şi crom cu hidrogen, determină influenţa compoziţiei asupra vitezei de reducere a oxidului de cupru din punct de vedere al teoriei electronice a adsorbţiei pe semiconductori şi constată că viteza de reducere a CuO variază cu concentraţia de $Cr_2O_3$.

Dr. chim. MIRCEA ŞTEFĂNESCU, Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. VIOREL SASCA, Academia Română, Filiala Timişoara.

A. Iimura şi colaboratorii [8] studiază modificările structurale şi de activitate ale cromitului de cupru (II) în condiţii de reducere cu hidrogen, utilizând ca reacţie test descompunerea metanolului.

Activitatea catalitică a acestui sistem s-a constatat că variază cu tratamentul preliminar al solidului. Reacţia de reducere a cromitului de cupru (II) se desfăşoară atât pe suprafaţă, cât şi în volum, activitatea catalitică fiind influenţată puternic de transformările suferite de solid.

Studiul comportării acestor compuşi în mediu de hidrogen şi determinarea parametrilor cinetici ai reacţiilor, care se produc, oferă informaţii utile pentru înţelegerea şi evaluarea activităţii lor catalitice.

## Partea experimentală

Probele de oxizi micşti au fost obţinute prin descompunerea termică a combinaţiilor complexe de Cr (III): Cu (II) cu ligand dianionul glioxilat [9]. Probele oxidice astfel obţinute au fost încălzite la 750°C timp de 4 h.

Rapoartele atomice Cr (III): Cu (II) au fost astfel alese încât să corespundă la compoziţiile oxidice teoretice date în tabelul 1.

Pentru determinările cinetice a fost selectată fracţiunea cu $\phi < 32\mu$. Probele au fost germinate prin impregnare cu acid formic [10].

Toate aceste condiţii au fost impuse pentru a obţine eşantioane, care să corespundă cerinţelor determinărilor cinetice [11,12].

Reducerea sistemelor oxidice s-a efectuat pe o termobalanţă Ugine-Eyraud [10]. S-a utilizat un creuzet de sticlă de formă cilindrică cu $\phi$ = 14mm şi înălţimea de 8,0 mm, cu două bare în cruce în loc de fund. În creuzet s-a aşezat un strat de vată de sticlă pe care s-a depus proba în strat de maxim 2 mm grosime.

Cantităţile de probă au fost alese astfel încât pierderea de masă să fie de minim 10 mg. Modul de lucru general a constat dintr-un tratament de standardizare al suprafeţei [10], urmat de reducerea cu hidrogen (5,5 $cm^3/s$) la o temperatură din domeniul 388-450 K.

**Tabelul 1**

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE SISTEMELOR OXIDICE $Cr_2O_3 \cdot CuO$

| Nr. probă | Compoziţia teoretică $Cr_2O_3$:CuO,%moli | Compoziţia fazală | Suprafaţa specifică, $m^2/g$ | Granule cu diametrul 0-32 μ, % | Densitatea aparentă, $g/cm^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5:99,5 | $CuCr_2O_4$, CuO | 1,0 | 60 | 1,04 |
| 2 | 1,0:99,0 | " | 1,0 | 65 | 1,87 |
| 3 | 1,5:98,5 | " | 1,0 | 65 | 1,34 |
| 4 | 5,0:95,0 | " | 1,0 | 55 | 1,23 |
| 5 | 20,0:80,0 | " | 1,0 | 45 | 1,40 |
| 6 | 35,0:65,0 | " | 2,0 | 90 | 1,30 |

## Rezultate şi discuţii

Prin prelucrarea datelor experimentale aferente reducerii cu hidrogen a probelor cu compoziţiile din tabelul 1, în domeniul de temperaturi 388-450 K se obţin curbe $\alpha = f(t)$ de tipul celor prezentate în figurile 1 şi 2.

$\alpha$ = moli CuO redus/moli CuO iniţial.

Se observă forma sigmoidă a curbelor caracteristică reducerii CuO pur [10]. Porţiunea curbei cuprinsă între $\alpha$ = 0,2 - 0,4 (domeniu în care reacţia se desfăşoară cu viteză aproximativ constantă) este lineară şi este descrisă de relaţia:

$$\alpha = k\,(t - t_i) \qquad (1)$$

*k* reprezintă constanta de viteză aparentă, $s^{-1}$;

*t* - timpul la care se calculează $\alpha$;

$t_i$ - timpul de inducţie.

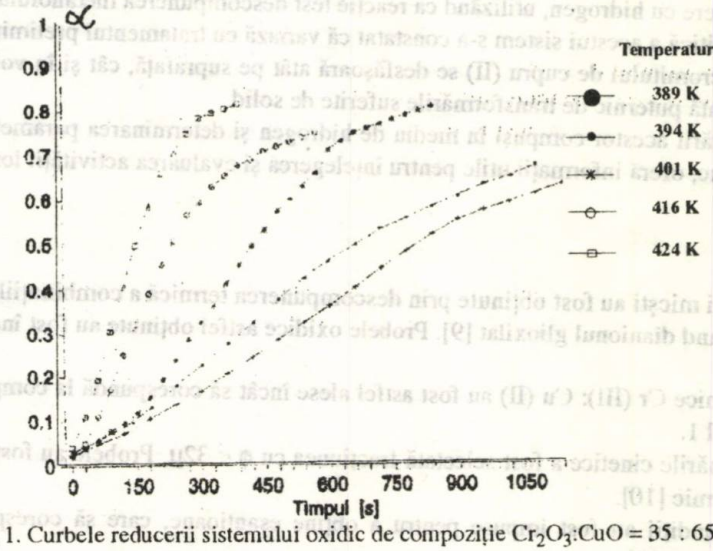



Fig 1. Curbele reducerii sistemului oxidic de compoziție $Cr_2O_3$:CuO = 35 : 65 % mol

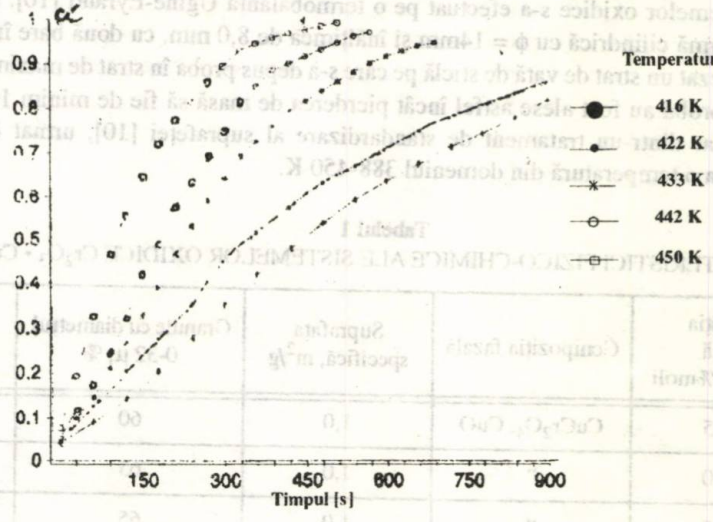



Fig 2. Curbele reducerii sistemului oxidic de compoziție $Cr_2O_3$:CuO = 0,5 : 99,5 % mol

Pe baza unui program de calcul [10] se stabilește porțiunea lineară, se calculează constanta de viteză și energia aparentă de activitate cu ajutorul relației lui Arrhenius [13]. Valorile timpilor de inducție, constantelor de viteză și energiilor aperente de activare sunt prezentate în tabelul 2.

Mecanismul de reducere al CuO în prezența cromitului de cupru (II) este identic cu cel al CuO pur, deoarece decurge prin aceleași etape: etapa de inițiere (formarea de germeni), etapa de accelerare prin autocataliză, etapa de extindere a suprafeței de reacție cu o viteză constantă și etapa de încetinire a reacției.

De asemenea valorile timpilor de inducție și ale energiilor aparente de activare sunt apropiate de cele caracteristice reducerii CuO pur.

Se constată însă o creștere a constantelor aparente de viteză cu conținutul de $Cr_2O_3$ până la 5% moli $Cr_2O_3$ (fig.3).

M.Pospisil și J. Cabicar [7] arată că are loc o scădere a constantei de viteză cu creșterea conținutului de $Cr_2O_3$ până la 30% masă (20% moli $Cr_2O_3$). Efectul contrar al conținutului de $Cr_2O_3$ asupra vitezei de reacție, pus în evidență în această lucrare, se poate explica prin prezența oxidului de crom sub formă de cromit inclus parțial în conglomeratele de CuO.

Prezența acestor incluziuni favorizează desfășurarea reacției de reducere în volum.

Creșterea procentului de $Cr_2O_3$ peste 5% nu duce la o creștere mai mare a constantelor de viteză întrucât apare fenomenul de limitare a accesului hidrogenului la suprafața policristalelor de CuO.

**Tabelul 2**

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE REDUCERE A FAZEI CuO ÎN SISTEMELE OXIDICE $Cr_2O_3$ x CuO

| Nr. probă | Temperatură, K | $t_{ind.}$, min | $k \cdot 10^3$, $s^{-1}$ | $A$, $s^{-1}$ | $E$, kcal • $mol^{-1}$ | r/s |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 416 | 28 | 1,23 | $4,4 \cdot 10^4$ | 14,2 | 0, 969 / 0, 059 |
| | 422 | 18 | 1,27 | | | |
| | 433 | 13 | 2,11 | | | |
| | 442 | 7 | 2,54 | | | |
| | 450 | 6 | 4,65 | | | |
| 2 | 407 | 40 | 1,13 | $8,3 \cdot 10^3$ | 13,0 | 0, 973 / 0, 058 |
| | 417 | 22 | 1,85 | | | |
| | 429 | 18 | 2,10 | | | |
| | 438 | 15 | 3,31 | | | |
| | 446 | 10 | 5,21 | | | |
| 3 | 411 | 35 | 1,30 | $6,0 \cdot 10^5$ | 14,8 | 0, 994 / 0, 022 |
| | 420 | 30 | 2,15 | | | |
| | 426 | 12 | 2,52 | | | |
| | 438 | 7 | 4,07 | | | |
| 4 | 402 | 33 | 0,99 | $8,2 \cdot 10^4$ | 14,0 | 0, 958 / 0, 060 |
| | 407 | 25 | 1,79 | | | |
| | 414 | 20 | 2,05 | | | |
| | 422 | 13 | 2,74 | | | |
| | 430 | 3 | 3,50 | | | |
| 5 | 408 | 30 | 1,23 | $1,7 \cdot 10^7$ | 15,4 | 0, 989 / 0, 020 |
| | 414 | 20 | 1,59 | | | |
| | 420 | 15 | 2,27 | | | |
| | 424 | 13 | 2,43 | | | |
| 6 | 389 | 50 | 0,66 | $2,9 \cdot 10^5$ | 15,1 | 0, 996 / 0, 026 |
| | 394 | 40 | 0,82 | | | |
| | 401 | 20 | 1,31 | | | |
| | 415 | 10 | 2,13 | | | |
| | 424 | 3 | 3,39 | | | |

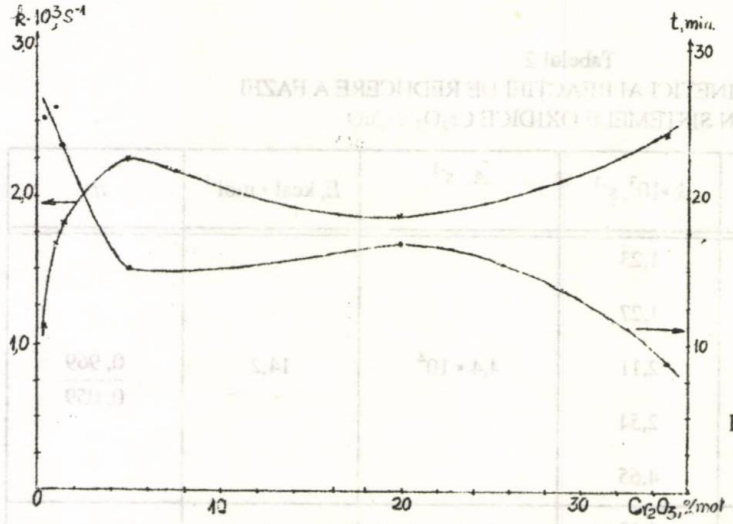



Fig. 3. Variația constantelor de viteză și a timpurilor de inducție cu concentrația $Cr_2O_3$ la temperatura de 415K

Variația timpilor de inducție în funcție de compoziția la temperatura de 417 K, prezentată în figura 3, a fost obținută din graficele dependenței timpilor de inducție de temperatură utilizând datele din tabelul 2.

Se observă că valorile timpilor de inducție pentru sistemele cu până la 5% mol $Cr_2O_3$ sunt apropiate între ele, la fel pentru sistemele cu 5-20% mol $Cr_2O_3$.

Se remarcă o concordanță între variația constantelor de viteză și timpilor de inducție cu temperatura, ca o expresie a reactivității CuO din sistemele respective.

Sistemele oxidice, pentru care s-au determinat parametrii cinetici ai reacției de reducere cu hidrogen fiind asemănătoare, este de așteptat manifestarea unui efect de compensare (*EC*) exprimat printr-o relație lineară între energia de activare (*E*) și factorul preexponențial (*A*) de forma:

$$\log A = aE + b \tag{2}$$

unde (*a*) și (*b*) sunt constante caracteristice.

Cu datele din tabelul 2 se obține ecuația:

$$\log A = 0{,}629E - 4{,}164 \tag{3}$$

cu un coeficient de corelare, $r = 0{,}961$, ceea ce pune în evidență prezența unui efect de compensare [14].

## Concluzii

Reducerea CuO în prezența cromitului de cupru (II) decurge prin același mecanism ca și CuO pur, fapt confirmat de alura curbelor de reducere și valorile parametrilor cinetici.

Variația valorilor constantelor de viteză și a timpilor de inducție în funcție de compoziție, exprimă diferențe de reactivitate mai mici pentru sistemele cu un conținut până la 5% moli $Cr_2O_3$ și o modificare importantă de reactivitate pentru sistemul cu 35% moli $Cr_2O_3$.

Energiile de activare au valori cu 1-3 kcal/mol (13-15 kcal/mol) mai mici față de cele corespunzătoare reducerii CuO pur (16-17 kmol/mol), ceea ce se poate explica prin defectele de rețea a CuO cauzate de prezența cromitului de cupru (II).

S-a constatat prezența unui efect de compensare (*EC*) caracteristic desfășurării unei reacții eterogene pe sisteme solide cu compoziții asemănătoare.

## Bibliografie

1. MATVEEV, K.I., și BORESKOV, G.K., Problemî Kinetiki i katalizî, Izd. Academii Nauk SSSR, nr. 8,1955, p. 165
2. BERESKOV, G.K. și POPOVSKI, V.V., Kinetika i Kataliz, **2**, 1961, p. 657
3. POPOVA, N.I. și VERMEL, E.E., Doklady Akad. Nauk SSSR, 1959, p. 124
4. TONNER, S., WAINNSIGHT, M.S., TRIMM, D.L. și CANT, N.W., J. Appl. Catal., **11**, 1984, p. 93
5. RASTOGI, R.P., DUBEY, B.L. și SHUKLA, C.S., J.Catal., **102**, 1980, p.25
6. BHATTI, A.S. și DOLLIMORE, D., Thermochim. Acta., **79**, 1984, p. 205
7. POSPISIL, M. și CABICAR, J., Thermal Analysis Proceedings fourth ICTA, **1**, Budapest 1974, p. 495
8. IIMURA, A., INONE, Y. și YOSUMORI, I., Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 1983, p. 2203
9. ȘTEFĂNESCU, M., SASCA, V., CRIȘAN, D. și BIRZESCU, M., Chem. Bull. T.U. Timișoara, **36**, 1991, p. 36
10. ȘTEFĂNESCU, M., SASCA. V. și SAVII, G., Rev. Chim. (București), **39**, 1988, p. 640
11. DELMON, B., Bull. Soc. France, 1961, p. 590
12. POUCHOT, M.T., VERHOEVEN, W. și DELMON, B., Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 911
13. MURGULESCU,I.G., ONCESCU,T. și SEGAL, E., Introducere în chimia fizică vol.II (2), Cinetica chimică și cataliza, Ed. Academiei, București,1981, p. 61
14. SEGAL. F. și FĂTU, D., Introducere în cinetica neizotermă, Ed. Academiei, București, 1983

Intrat în redacție: 4 II 1994

VASILE RUSU
DAN DRAGOŞ

# Metoda cinetică de determinare a oxidului de carbon din aer cu combinaţia de argint a acidului *p*-sulfamidofenoxiacetic

C.Z.: 546. 261. 3:504

*The carbon oxide reduces the alkaline solution in an equimolecular mixture of silver nitrate, to which sodium p - sulphamidophenoxy acetate was added, forming an intensely coloured and highly stable silver sol; its light adsorbance, measured at 400 nm grows proportionally with the samples carbon oxide content.*

*The relation describing the reaction time evolution, under stirring was established, with the possibility to calculate the silver sol light adsorbance, in case of the complete gas-reagent reaction, based on knowing the light adsorbance at a certain moment.*

*The light adsorbance representation for the total reaction (established through calculation), function of the carbon oxide content of some known samples allows tracing the standardization curve, based on which the carbon oxide concentration in the unknown samples is calculated. The optimum concentration range is of 5-1000 ppm CO, the errors being not in excess of 3%.*

Apariţia frecventă a oxidului de carbon în atmosfera mediului ambiant, urmare a activităţii curente a omului, precum şi a utilizării, ori rezultării din diferite procese industriale, impune cunoaşterea conţinutului acestuia în aerul respirat pentru a se putea preciza şi combate riscurile de intoxicare, care confruntă organismul uman.

Dintre metodele de determinare a microcantităţilor de oxid de carbon din aer, cu folosirea de reactivi chimici, cele care utilizează compuşi argentosulfonamidici [1-11] în mediu alcalin, oferă condiţiile cele mai avantajoase de sensibilitate, selectivitate şi exactitate. În urma reacţiei oxidului de carbon cu compuşii argentosulfonamidici, în mediu alcalin, rezultă soluri de argint intens colorate şi foarte stabile [1], care respectă legea Lambert-Beer într-un larg domeniu de concentraţii, impunând aceşti reactivi ca cei mai potriviţi şi uşor accesibili existenţi actual.

Rezultatele foarte bune obţinute prin utilizarea soluţiilor alcaline ale combinaţiilor de argint ale acizilor *para* [1-4, 7-9], *meta* [5,9] şi *orto*-sulfamidbenzoici [6,9], precum şi a acidului *p*-sulfamidofenoxiacetic [9-11], în calitate de reactivi pentru determinarea oxidului de carbon au determinat aprofundarea unor aspecte privitoare la evoluţia reacţiei gazului cu reactivul în timp, vizând perfecţionarea metodologiei de determinare prin elaborarea unei metode cinetice.

Viteza de reacţie a oxidului de carbon cu soluţia reactivilor este limitată de solubilitatea fizică a gazului în reactiv [9] încât durata de contact gaz-reactiv, operând în regim static, necesită un timp de 20 h [1,2], respectiv 2 h în condiţii de agitare [3,5,8-10], pentru determinarea unor concentraţii mici. Deşi reacţia oxidului de carbon cu reactivii, în condiţiile precizate [1-11], nu este cantitativă, precizia şi exactitatea

Conf. dr. chim. VASILE RUSU şi ing. chim. DAN DRAGOŞ, Universitatea de Medicină şi Farmacie. Timişoara

rezultatelor este asigurată prin păstrarea acelorași condiții experimentale cu calcularea concentrațiilor în baza unor curbe de etalonare, trasate în prealabil pe probe cu concentrații cunoscute, obținute prin diluarea oxidului de carbon cu aer curat [4].

Procedeele de determinare propuse [1-6, 9, 10] operau întotdeauna la un timp de contact gaz-reactiv prestabilit (20 h în repaus sau 2 h în condiții de agitare), deoarece nu se cunoștea legea de evoluție a reacției în timp. Pentru anumite intervale de timp au putut fi elaborate și procedee cinetice [7-9].

În continuarea cercetărilor s-a urmărit stabilirea relației care descrie modificarea absorbției de lumină în timp, la contactul soluției alcaline de *p*-argentosulfamidofenoxiacetat de sodiu cu oxidul de carbon în vederea elaborării unei metode cinetice de analiză.

## Partea experimentală

*Aparatura*

Absorbția de lumină a solului de argint a fost măsurată cu un spectrofotometru VSU2 - P Carl Zeiss Jena.

Termostatarea probelor a fost asigurată cu ajutorul unui ultratermostat U-10 VEB Pürfgeräte Werch Medingen Dresden.

Agitarea mecanică s-a făcut cu ajutorul unui agitator Typ Thys II VEB Labortechnik Ilmenau.

Determinările conductometrice au fost efectuate cu ajutorul unui conductometru Radelkis Typ OK. 102.

Pentru măsurătorile pH-metrice s-a utilizat pH-metrul MV-84 Clamann-Grahnert.

Sarcina electrică a particulelor coloidale a fost stabilită cu un aparat de electroforeză, (Electronica București).

*Reactivi*

- Azotat de argint $10^{-1}$N, p.a
- parasulfamidofenoxiacetat de sodiu $10^{-1}$M, p.a. Se prepară pornind de la 23,1231g de acid *p*-sulfamidofenoxiacetic p.a., care se dizolvă în 100 ml soluție de hidroxid de sodiu 1M și se completează cu apă bidistilată la un volum final de 1000 ml.
- Hidroxid de sodiu 1M p.a.
- Oxid de carbon p.a.
- Soluția alcalină de *p*-argentosulfamidofenoxiacetat de sodiu se prepară la nevoie în cantitatea dorită amestecând energic volume egale de azotat de argint $10^{-1}$ N și *p*-sulfamidofenoxiacetat de sodiu $10^{-1}$ M și adiționând amestecul bine omogenizat cu un volum de hidroxid de sodiu 1M. Soluția trebuie să fie incoloră și perfect transparentă.

## Metode și rezultate

Adiționarea unui amestec echimolecular de azotat de argint și acid *p*-sulfamidofenoxiacetic cu hidroxid de sodiu duce la o scădere pronunțată a concentrației ionilor de argint liberi din soluție, ca urmare a echilibrelor de complexare care au loc. Stabilitatea maximă a combinației de argint se obține în mediu puternic alcalin, aceasta explicându-se prin reacțiile de deprotonare succesivă pe care le suferă acidul *p*-sulfamidofenoxiacetic. Întrucât la studierea echilibrului, care se stabilește în aceste condiții, metodologia utilizată este practic identică cu cea folosită în cazul m-argentosulfamidobenzoatului de sodiu [5,7], vom expune succint rezultatele.

Măsurătorile *p*H-metrice evidențiază două etape, iar cele conductometrice trei etape în procesul de titrare cu hidroxid de sodiu a unui amestec echimolecular de azotat de argint și acid *p*-sulfamidofenoxiacetic. Prima etapă corespunde ionizării atomului de hidrogen de la gruparea carboxil cu formarea *p*-sulfamidofenoxiacetatului de argint. A doua etapă, corespunzătoare ionizării unui atom de hidrogen de la gruparea sulfamidică, are loc cu o scădere considerabilă a concentrației ionilor de argint liberi din soluție, cu formarea ionului *p*-argentosulfamidofenoxiacetat.

Ionizarea și a celui de-al doilea atom de hidrogen de la gruparea sulfamidică poate fi surprinsă numai în cazul prezenței ionului de argint, când se formează anionul $[Ag\text{-}N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO]^{2-}$.

Echilibrele, care se stabilesc, pot fi formulate astfel:

$$Ag^+ + H_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COOAg$$

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COOAg + OH^- \rightleftharpoons AgHN\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO^- + H_2O$$

$$AgHN\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + [Ag\text{-}N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO]^{2-}$$

Concentrația ionilor liberi de argint din soluție este menținută la o valoare practic constantă prin echilibru:

$$[Ag\text{-}N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + OH^- + {}^-HN\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO^-$$

Este foarte probabil ca ionii de argint liberi din soluție să fie reduși la metal în acord cu formularea dată de Ciuhandu [1] pentru p-argentosulfamidobenzoatul de sodiu:

$$2Ag^+ + CO + 4OH^- \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{-2} + 2H_2O$$

Sarcina negativă a particulei coloidale stabilită prin electroforeză, precum și condițiile în care se formează solul de argint ne fac să opiniem pentru următoarea structură probabilă a particulei [9]:

$$\{mAg\ nAg^+\ pOH^-\ r^-HN\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COO^-\}^{x-}$$

unde $n < p + 2r$

Concentrațiile cunoscute de oxid de carbon în aer se realizează diluând gazul cu aer curat [4]. Dispozitivul experimental constă din baloane Erlenmayer de 100 ml, în care se realizează contactul gazului cu reactivul. Amestecul gazos de analizat se introduce în baloanele respective prin simpla dislocare a apei distilate, cu care acestea au fost umplute în prealabil. În probele de gaz recoltate se introduc cu o pipetă 10 ml soluție alcalină de *p*-argentosulfamidofenoxiacetat de sodiu, urmând a realiza închiderea recipientului cu tuburi de cauciuc potrivite, înfundate cu o baghetă de sticlă. Compoziția recomandată a reactivului asigură sensibilitatea maximă posibilă a determinării.

Solul de argint, care rezultă în urma reacției cu reactivul, este foarte stabil și are un maxim pronunțat de absorbție de lumină la 380 nm (curba 1, fig. 1). În figura 1 (curbele 2 și 3) sunt redate curbele de etalonare obținute după un contact de 2 h în condiții de agitare (curba 2), respectiv de 20 h în repaos (curba 3), a gazului cu reactivul la 20°C.

Măsurătorile au fost efectuate la 400 nm. ($E/d$ = modul de extracție)

Prin utilizarea *p*-argentosulfamidobenzoatului de sodiu au putut fi elaborate și procedee cinetice [7-9].

Liniarizarea curbelor, care redau modificarea absorbției de lumină a probelor pentru concentrații date de oxid de carbon, este posibilă doar pentru anumite intervale de timp.

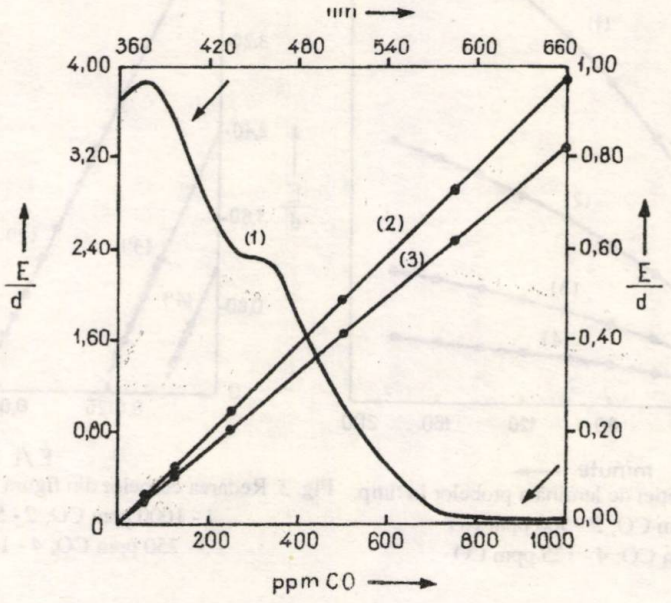



Fig. 1. Curbe de etalonare pentru determinarea CO din aer

În continuare s-a urmărit stabilirea unei relații de maximă generalitate, care să poată prevedea absorbția de lumină a reactivului în cazul în care oxidul de carbon a fost consumat integral. În figura 2 este redată modificarea absorbției de lumină (400 nm) a probelor supuse agitării pentru patru concentrații de oxid de carbon, în funcție de timp.

Dacă se notează cu $E_\infty$ absorbția de lumină a probelor pentru consum integral al oxidului de carbon și cu $E$ absorbția de lumină (exprimată în modul) la un timp $t$, pentru o concentrație dată a gazului relația, care descrie modificarea absorbției de lumină în timp, este de forma:

$$E = \frac{E_\infty \cdot t}{K + t} \tag{1}$$

unde $K$ reprezintă o constantă dependentă de condițiile experimentale.

Relația (1) poate fi liniarizată astfel:

$$E = E_\infty - K \times \frac{E}{t} \tag{2}$$

Reprezentarea grafică în coordonate $E/d$ și $E/t$ ($t$=timpul în minute) conduce la drepte, după cum rezultă din figura 3. ($E$ și $E/d$ au aceeași semnificație).

Panta dreptelor este egală cu $-K$ și este dependentă de condițiile experimentale stabilite. Având o medie a valorilor pantei se poate apoi calcula $E_\infty$ care are o valoare caracteristică pentru fiecare concentrație a gazului de analizat.

Calculul lui $E_\infty$ se face cu relația:

$$E_\infty = E + K \times \frac{E}{t} \tag{3}$$

De menționat că valorile lui $E_\infty$ determinate prin calcul, arată concordanța foarte bună cu cele experimentale obținute după agitarea intensă a probelor timp de 10 h, când absorbția de lumină a reactivului nu mai crește, iar controlul prezenței oxidului de carbon în amestecul gazos arată că acesta a reacționat integral cu reactivul.

Modificarea $E_\infty$, în funcție de conținutul de oxid de carbon al probelor, este redată în figura 4, care permite stabilirea concentrațiilor necunoscute în baza curbei de etalonare.

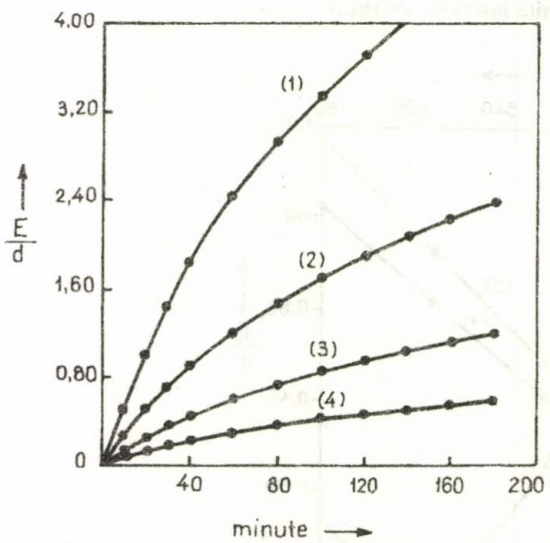



Fig. 2. Variația absorbției de lumină a probelor în timp: *1* - 1000 ppm CO; *2* - 500 ppm CO; *3* - 250 ppm CO; *4* - 125 ppm CO

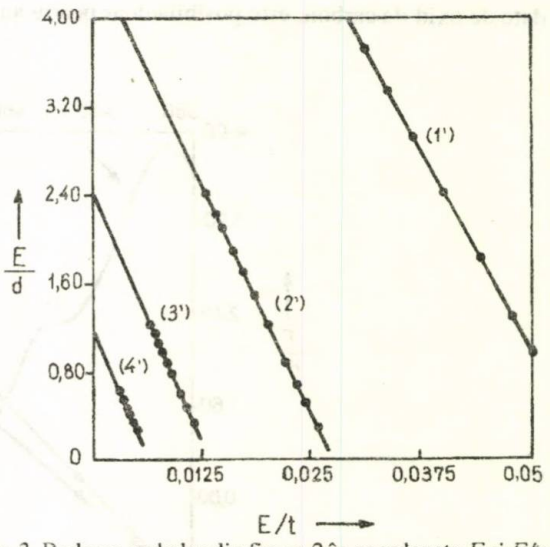



Fig. 3. Redarea curbelor din figura 2 în coordonate $E$ și $E/t$: *1* - 1000 ppm CO; *2* - 500 ppm CO; *3* - 250 ppm CO; *4* - 125 ppm CO

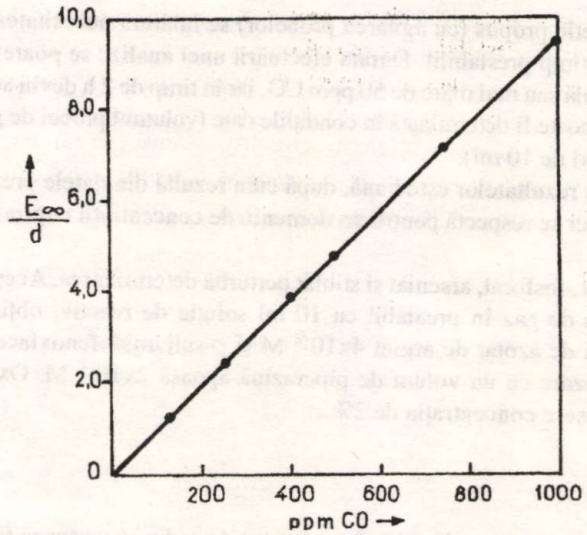



Fig. 4. Curba de etalonare pentru determinarea CO din aer prin procedeul cinetic

**Tabelul 1**

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PROBE CU CONȚINUT CUNOSCUT DE OXID DE CARBON

| Nr. det. | ppm CO luat | ppm CO găsit | Diferența ppm CO | Eroarea % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | | 254 | + 4 | + 1,6 |
| 2 | | 252 | +2 | + 0,8 |
| 3 | | 249 | - 1 | - 0,4 |
| 4 | | 246 | - 4 | - 1,6 |
| 5 | 250 | 245 | - 5 | - 2,0 |
| 6 | | 253 | + 3 | + 1,2 |
| 7 | | 250 | 0 | 0,0 |
| 8 | | 248 | - 2 | - 0,8 |
| 9 | | 246 | - 4 | - 1,6 |
| 10 | | 252 | + 2 | + 0,8 |

Media aritmetică $\bar{X}$ =249,5 ppm CO

Eroarea medie pătratică a unei determinări $s = 3,20$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $s_{\bar{x}} = 1,01$

Coeficientul de variație $CV = 100 \cdot s_{\bar{x}} / \bar{X} = 0,40$ %

Prin procedeul cinetic propus (cu agitarea probelor) se înlătură necesitatea efectuării măsurătorilor de absorbție de lumină în timp prestabilit. Durata efectuării unei analize se poate reduce la 15 min pentru probe cu o concentrație egală sau mai mare de 50 ppm CO, iar în timp de 2 h devin accesibile chiar 5 ppm CO, concentrație minimă, care poate fi determinată în condițiile date (volumul probei de gaz recoltate fiind 100 ml, iar volumul de reactiv fiind de 10 ml).

Reproductibilitatea rezultatelor este bună, după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 1.

Legea Lambert-Beer se respectă pentru un domeniu de concentrații cuprins între 5 și 1000 ppm CO, erorile nedepășind 3%.

Hidrogenul sulfurat, fosforat, arseniat și stibiat perturbă determinarea. Acești compuși pot fi complet eliminați spălând probele de gaz în prealabil cu 10 ml soluție de reactiv, obținută prin amestecarea în raportul 1:1 a unei soluții de azotat de argint $4x10^{-2}$ M și *p*-sulfamidofenoxiacetat de sodiu $4x10^{-2}$ M și adiționând după omogenizare cu un volum de piperazină apoasă $2x10^{-1}$ M. Oxizii de azot și de sulf nu interferează când nu depășesc concentrația de 2%.

## Concluzii

Soluția alcalină de p-argentosulfamidofenoxiacetat de sodiu se pretează foarte bine la determinarea cinetică a microcantităților de oxid de carbon din aer. Metodologia preconizată acoperă un domeniu de concentrații cuprinse între 5 și 100 ppm CO, cu erori ce nu depășesc 3%. Sensibilitatea, selectivitatea și exactitatea metodei o recomandă pentru aplicații practice imediate.

## Bibliografie


1. CIUHANDU, G., Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R.,nr. 3-4, 1955, p. 243
2. CIUHANDU, G., Z.Analyst. Chem., **155**, 1957, P. 321
3. LEVAGGI, D.A. și FELDSTEIN, M., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **25**, 1964, p.64
4. CIUHANDU, G., RUSU.V. și DIACONOVICI, M., Z. Analyst. Chem., **208**, 1964, p. 81
5. SIMIONESCU, T. și RUSU, V., A IV-a Conferința Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 2-5 Septembrie 1974, (rezumat), p. 227, Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 937
6. RUSU, V., Conferința "Controlul chimico-analitic al substanțelor nocive din industrie", Craiova, 11 octombrie 1975, Anal. Univ. Timișoara, Ser. St. Fiz. Chim., **13**, nr.1, 1975, p. 67
7. RUSU, V., A III-a Conferință Națională de Chimie Analitică, Brașov-Romania, **22**,-26 Septembrie 1971, vol. III, p. 243
8. SIMONESCU, T., RUSU, V. și KISS, L., Rev Chim. (București), **26**, 1975, p. 75
9. RUSU, V., Teză de doctorat, Univ. Timișoara, 1977
10. SIMIONESCU, T., RUSIU, V., A V-a Conferință Republicană de Chimie Fizica Generală și Aplicată, București, 1-4 Septembrie 1978, (rezumat) p. 278, Anal. Univ. Timișoara, Ser. St. Fiz. Chim., **16**, nr. 1, 1978, p. 85
11. RUSU, V. și SZABADAI, Z., Al II-lea Congres Național de Chimie, București, **7**-10 Septembrie 1981, vol. II, (rezumat p. 629)


Intrat în redacție: 6 III 1992

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

**Începând cu acest număr, revista noastră își propune popularizarea preocupărilor și realizărilor specialiștilor firmei "HOFIGAL" privind valorificarea unor plante din flora spontană indigenă, precum și a unor plante de cultură.**

**Sunt prezentate îndeosebi plante de interes terapeutic, în actualitate pe plan mondial, reliefându-se principiile active existente, modul lor de identificare, dozare și izolare și se fac corelări între acestea și activitatea lor terapeutică.**

**Urmărind noua noastră rubrică, veți descoperi, cu siguranță, valoroase sugestii de îmbunătățire a sănătății dvs., prin utilizarea de medicamente exclusiv naturale, netoxice și la îndemâna oricui.**

**Toate acestea din farmacia *Domnului*.**

## PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ȘI MEDICAMENTE NATURALE NOI

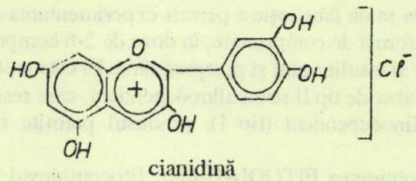
### Afinul

Plantă din familia Ericaceaelor, afinul (Vaccinium myrtillus) este un arbust cu tulpina ramificată, crescând la limita zonei forestiere. Frunzele și îndeosebi fructele sale (bace comestibile, suculente, cu aspect negricios), sunt cunoscute pentru virtuțile lor terapeutice, datorate principiilor active conținute.

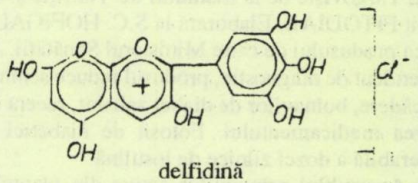
Alături de taninuri, zaharuri, pectine, acizi organici (citric, malic succinic, oxalic și chinic), carotenoizi, vitamină C și flavone, în fructele și frunzele de afin se remarcă prezența antocianilor.

Glicozide cu aglicon benzopirilic, antocianii formează prin hidroliză acidă un rest zaharic și antocianidine.

Date recente de literatură, bazate pe tehnici moderne cromatografice, în mod deosebit cromatografia de lichide de înaltă performanță, identifică și determină cantitativ în frunzele și fructele de afin peste 20 de antociani [1-10]. Aceștia aparțin antocianidinelor din clasa cianidinei și delfidinei, diferiți între ei prin numărul grupărilor oxidrilice din nucleul fenilic.

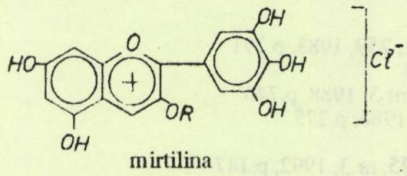


cianidină



delfidină

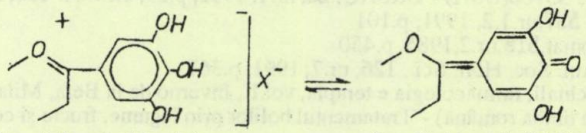
Din multitudinea de antociani evidențiați se remarcă, prin conținutul său ridicat, un antocian din clasa delfidinei, clorura de 3-(β-glucopiranozil-oxi)-5,7-dihidroxi-2(3,4,5-trihidroxifenil)-1-benzopiriliu(mirtilina), cu structura:



mirtilina

$C_{21}H_{21}O_{12}Cl$

$R = C_6H_4O_5$



formă fenolică (roșie) formă chinoidică (albastru închis)

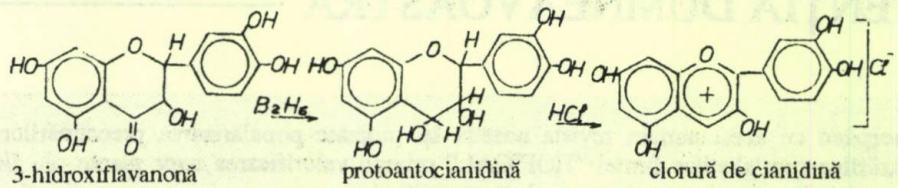
Săruri de benzopiriliu și simultan compuși cu structură polifenolică, antocianii permit în organismul vegetal reacții de tautomerizare benzoido-chinoidică, care explică variația culorii florilor și fructelor de afin în procesul de maturizare.

Obținerea clorurii de cianidină din 3-hidroxi-flavanone, prin reducere cu borohidrură de sodiu și acidulare a protoantocianidinelor formate intermediar, permit ipoteza că și în organism antocianii se formează din flavone.

Înrudiți structural cu flavone de tipul miricetinei, mirtilina suferă în organismul vegetal și uman numeroase reacții redox, de izomerizare și de metilare, fiind implicată în captarea radicalilor peroxidici, nocivi, factori importanți în etiopatologia unor afecțiuni cardiovasculare, nervoase și chiar a bătrâneții.

Lucrări științifice [11], corelează prezența mirtilinei cu multiplele acțiuni farmacologice ale preparatelor din afin.

Iată câteva dintre acestea:



3-hidroxiflavanonă protoantocianidină clorură de cianidină

Acțiunea antibiotică, antiseptică electivă a mirtilinei a fost verificată "în vitro" pe colibacili, bacilul Eberth (al febrei tifoide) și bacilul Gaertner. Sucul de afine sterilizează, culturile menționate, în 24 h [12].

În experiment clinic, prepatatele din afin se dovedesc deosebit de active în infecții intestinale[13], infecții ale cavității bucale[14] și cutanate [15].

Acțiunea hipoglicemiantă a mirtilinei este discutată mult. Se pare că aceasta acționează direct asupra insulelor lui Langerhans.

Studii histopatologice[16,17] au arătat o vascularizare puternică la nivelul parenchimului, modificări semnificative ale celulelor perenchimului, și chiar o hipergeneză a celulelor beta. Denumită, uneori, "insulină vegetală", mirtilina existentă în preparatele din afin, este un bine cunoscut factor antidiabetic[18].

Acțiunea antiaterogenă și trofică, acțiunea de vitamină PP [19] precum și cea de antiagregant plachetar[20] a antocianilor, protejează pereții vaselor sanguine și recomandă preparatele din afin în maladii cardiovasculare și de circulație periferică, în tulburări de permeabilitate capilară.

Acțiunea de activare și regenerare a purpurei retiniene, de sensibilizare a receptorilor, menționate în literatură [21], recomandă utilizarea afinului în obținerea unor produse medicamentoase destinate tratamentului retinopatiilor de diferite origini.

La aceste acțiuni se adaugă acțiunea diuretică și antiinflamatoare datorate taninurilor și flavonelor conținute în preparatele de afin.

Lucrări foarte recente[22] aduc date referitoare la încercări de obținere a antocianilor și carotenoizilor prin culturi celulare din frunze de afin. S-a constatat că protoantocianidinele și cianidinele obținute sunt mai simple structural și se formează în cantități care nu depășesc pe acelea din planta mamă.

Datorită acestor multiple acțiuni, preparatele din afin (tincturi, sucuri, ceaiuri), se utilizează în afecțiuni gastrice, cardiovasculare, oftalmologice, renale, în diabetul zaharat.

Prin utilizarea frunzelor și fructelor de afin bogate în antociani, în combinație cu alte plante conținând alte principii hipoglicemiante (derivați de biguanid, aminoacizi, flavone), colectivele prof.dr.doc. Iulian Mincu și conf.dr. Ionescu Târgoviște de la Institutul de Nutriție și Boli Metabolice, au realizat un nou medicament natural antidiabetic denumit FITODIAB. Elaborată la S.C. HOFIGAL S.A., tehnologia sa de fabricație a permis experimentarea clinică și avizarea produsului de către Ministerul Sănătății. Administrat sub formă de comprimate, în doze de 2-6 comprimate pe zi, dependent de diagnostic, produsul reduce semnificativ glicemia și insulina anti și postprandială. El este recomandat, cu precădere, bolnavilor de diabet zaharat, recent descoperit, cu diabet de tip II neinsulinodependent, care resimt rapid utilizarea medicamentului. Folosit de diabetici cu diabet insulinodependent (tip I), produsul permite reducerea considerabilă a dozei zilnice de insulină.

Ansamblul principiilor active din plantele implicate în obținerea FITODIAB-ului, fitocomplexul bazat pe sinergismele stabilite între diferiții componenți, îmbunătățesc considerabil starea de sănătate a diabeticilor, având un efect remarcabil în prevenirea complicațiilor vasculare, renale și oftalmice caracteristice diabetului zaharat.

## Bibliografie


1. CASTEELE, K.W. și colaboratorii, J.Chromat., **259**, 1983, p.291
2. WILLIAMS, M., J.Chromat., **155**, 1978, p.389
3. BOLLINGTON, J.Amer.Soc.Hortic.Sci., **113**, nr.5, 1988, p.746
4. MARTINELLI, E.M., Annal.Chim.Acta, **191**, 1986, p.275
5. FARAG, R.M.Hort.Sci., **27**, nr. 5, 1952, p.411
6. KRAWCZYK,U., Arch.Pharm.(Weinheim), **325**, nr.3, 1992, p.147
7. FARAG,R.M., Modison WJ 53706(USA)-PGRSAQ, **20**, nr.1, 1992, p.29, cf. C.A. **116**, 230138, 1992
8. GOIFFON,J.P., J.Chromat. **537**,nr.1,2, 1991, p.101
9. ANDERSEN,O.M., J. Chromat.**318**,nr.2,1985, p.450
10. BOLLINGTON, J.R., J. Am. Soc. Hort. Sci., **126**, nr.7, 1991, p.367
11. BENIGNI,R., Pianti medicinali, farmacologia e terapia, vol.II, Inverno de la Befa, Milano, 1964, p.950
12. VALNET, I., (traducere în limba română) -"Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale"Ed.Ceres, București, 1987
13. SCHULTZ, H., Votlesungen uber wirkungen, Anwendung der deutsch Arzneipflanzen, G.Thieme Verlag, Leipzig, 1919, p.220
14. LECLERC,H., Precis Ehytotherapie, Masson, Paris 1935, p.32
15. FLURY,F., Mind und Woche, **77**, 1930, p.397
16. GOLDNER,H., H.Deutsch.Med.Woch, **1**, 1929, p.804
17. ALLEN, F.M., J.A.M.A. **85**, 1927, p.1575
18. *** Institutul de Nutriție N.Paulescu - Referat privind experimentarea clinică a produsului FITODIAB
19. MESSEGUE, M., Mon herbier de santé, Laffont, Paris, 1975
20. BETTINI,V., Fitoterapia, **64**, 1993, p.15
21. MOCANU, S., Plante medicinale, legume și fructe în terapeutică, Ed. Medicală, București, 1989
22. YOSHIHICO,N.,Biosci.Biotechnol., **57**, nr.5, 1993, p.770, cf. C.A. **119**, 70437 x 1993


LILIANA MANEA

TUDOR ROŞU
DUMITRU NEGOIU

# Fenomene de transport electric specifice combinaţiilor complexe de tipul $M_xHgI_4$

C.Z.: 541. 41

*The electric conductivity, function of temperature, was measured for the $M_xHgI_4$ ($M^{n+}$ = $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$), in order to characterize some inorganic combinations having semiconductor properties. The respective substances powders were subjected to pressure (20 MPa) to get tableted samples to which various types of electrodes were welded.*

*Various values of electric conductivity were got, function of the pressure applied. For the high temperature steps, the electric conductivity grows linearly with the temperature.*

În ultimii ani s-a acordat un interes considerabil dezvoltării studiului şi aplicabilităţii electroliţilor solizi cunoscuţi sub denumirea de conductori superionici solizi. Electroliţii solizi uzuali, care au fost studiaţi în ultimii 15 ani, sunt în majoritatea lor conductori ionici de argint [1,2].

Deoarece argintul este mult mai scump, s-a încercat înlocuirea acestuia cu cupru, întreprinzându-se numeroase studii în această direcţie [3,4].

Întrucât până în prezent nu există un model clar de explicare a conductibilităţii electrice pentru astfel de combinaţii anorganice, este important să se studieze comportamentul electric al acestora, în funcţie de temperatură, pentru a propune un mecanism al transportului electric, în special pentru fazele de temperatură ridicată.

De asemenea, este necesar să se studieze componentele conductibilităţii electrice (ionică, electronică), pentru a se obţine informaţii cu privire la tipul purtătorilor de sarcină.

O mărime fizică foarte importantă, care caracterizează natura substanţelor cu proprietăţi electrice, o constituie valoarea energiei de activare.

Prin urmare, conductibilităţile electrice în funcţie de temperatură, energiile de activare, precum şi temperaturile de tranziţie termodinamică, constituie parametri importanţi, din care se pot trage concluzii referitoare la modalităţile ionilor metalici, $M^{n+}$, din combinaţiile $M_xHgI_4$.

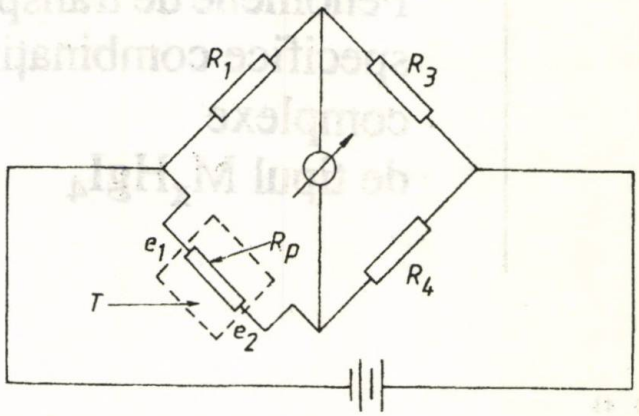
**Partea experimentală**

În lucrarea [5] s-au analizat şi discutat fazele de tranziţie termocromică specifice combinaţiilor $M_xHgI_4$ ($M^{n+}$ = $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$), iar în lucrările [6,7] s-au efectuat spectrele de difracţie pe pulberile pastilate ale acestora, în vederea stabilirii structurii unităţii celulare, lucrări de care se va ţine seama la studiul proprietăţilor electrice ale acestor combinaţii.

Pentru a avea o imagine completă a comportamentului combinaţiilor amintite, în această lucrare s-au determinat conductibilităţile lor electrice în funcţie de temperetură. Astfel, s-a folosit o punte RLC în curent continuu, iar pentru probele pastilate la presiunea de 20 MPa au fost încălzite cu ajutorul unui termostat tip HMK-RDG. Intervalul de încălzire a fost de 20-100°C pentru combinaţiile $Ag_2HgI_4$ şi $Cu_2HgI_4$, iar pentru combinaţiile $Tl_2HgI_4$, $PbHg_{I4}$, $CdHgI_4$ a fost de 20-200°C.

Folosind această instalaţie, a cărei schemă generală este prezentată în figura 1, s-a măsurat rezistanţa probelor pastilate.

Dr. chim. TUDOR ROŞU şi prof. dr. doc. DUMITRU NEGOIU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie




T Termostat
$R_{1-4}$ Rezistențe cunoscute
$R_D$ Rezistența probei

Fig. 1. Schema generală a punții RLC în curent continuu

Conductibilitatea electrică s-a determinat din relația clasică:

$$\sigma = \frac{l}{S \cdot R} \quad \Omega^{-1}\,cm^{-1} \tag{1}$$

unde:

$l$ reprezintă lungimea probei, cm;

$S$ = aria secțiunii transversale a probei, $cm^2$;

$R$ = rezistența măsurată a probei, $\Omega$

Factorul, care limitează determinarea conductibilității electrice absolute, se consideră a fi eroarea de măsurare atât a lungimii, cât și a secțiunii transversale a probei (1/s).

În tabelul 1 s-au prezentat conductibilitățile electrice ale combinațiilor $M_xHgI_4$, comparate cu datele din literatură, atât pentru fazele de temperatură joasă, cât și pentru fazele de temperatură ridicată, iar figurile 2-6 redau conductibilitățile electrice, $\sigma$, în funcție de temperatură.

S-a subliniat de mai mulți autori [8,9], faptul că, electrozii joacă un rol important în măsurarea conductibilității electrice.

În conformitate cu ipotezele făcute de Halmos Z. și Wendlandt W.W. [10] în ceea ce privește criteriul alegerii electrozilor, precum și cu determinările efectuate de Weill R. și Lawson A.W. [11], referitoare la determinarea componentelor electronice, respectiv ionice ale conductibilității electrice, utilizând electrozii de blocare, în această lucrare s-au folosit, ca electrozi, folii de cupru, argint, plumb, cadmiu, platină și fire de cupru argintat.

Pentru fiecare combinație $M_xHgI_4$, în parte, s-au folosit câte un electrod ales în funcție de natura ionului metalic $M^{n+}$, iar al doilea electrod a fost de platină. Pentru combinația $Ti_2HgI_4$, în lipsa electrodului de thaliu, s-a folosit un electrod de cupru argintat, și unul de platină.

Contactul electrozilor cu probele s-a realizat prin presare în matrița de pastilare, iar de foliile, care au făcut contactul cu probele, s-au sudat fire din același material cu ajutorul unei paste de argint, de tip $P^{(x)}$.

Folosind această metodă de prindere a electrozilor de probele pastilate, s-a avut în vedere realizarea unui contact ohmic, la interfața electrod-pastilă, astfel ca rezistența de contact să fie cât mai mică, așa cum de altfel se specifică și în lucrarea [12].

Pasta de argint nu s-a utilizat inițial cu bune rezultate în cazul probelor $Ag_2HgI_4$ deoarece s-au produs unele decolorări ale pastilelor. Din acest motiv, după ce s-a format oglinda de argint pe pastila de $Ag_2HgI_4$, aceasta s-a presat din nou la presiunea la care s-a obținut inițial pastila, după care s-a sudat electrodul utilizat.

(x)- Pastă tip P - Institutul de Chimie - Cluj

**Tabelul 1**

VALORILE CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE PENTRU COMBINAȚIILE $M_xHgI_4$ - COMPARATE CU DATE DIN LITERATURĂ

| Compusul | $\sigma$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) faza de temperatură scăzută | $\sigma$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) faza de temperatură ridicată | Referințe |
|---|---|---|---|
| $Ag_2HgI_4$ | $6,5\times10^{-6}$ | $2,0\times10^{-2}$ | a |
| | $5,0\times10^{-7}$ | $2,0\times10^{-3}$ | 14 |
| | - | $10^{-3}$ | 13 |
| | $5,5\times10^{-7}$ | $5,0\times10^{-3}$ | 15 |
| | $10^{-6}$ | $10^{-2}$ | 11 |
| | $5,0\times10^{-7}$ | $4,0\times10^{-3}$ | 12 |
| | $10^{-4}$ | $4,0\times10^{-1}$ | 16 |
| $Cu_2HgI_4$ | $9,0\times10^{-7}$ | $2,5\times10^{-4}$ | a |
| | $9,0\times10^{-7}$ | $8,0\times10^{-3}$ | 11 |
| | $7,5\times10^{-6}$ | $5,5\times10^{-4}$ | 16 |
| | $3,6\times10^{-8}$ | $2,5\times10^{-5}$ | 14 |
| | $9,9\times10^{-2}$ | $7,3\times10^{-1}$ | 12 |
| $Tl_2HgI_4$ | - | $3,0\times10^{-6}$ | * |
| | $10^{-8}$ | $4,2\times10^{-5}$ | a |
| $PbHgI_4$ | $10^{-7}$ | $4,5\times10^{-6}$ | a |
| $CdHgI_4$ | $5,0\times10^{-7}$ | $1,3\times10^{-4}$ | a |

a = această lucrare;
* = Joy G. - Northwestern University (observații nepublicate)

În cazul celorlalte combinații nu au fost astfel de greutăți.

Pentru determinarea componentelor conductibilității electrice, s-a procedat în conformitate cu tehnica descrisă de Weill R. și Lawson A.W. [11] astfel, s-a măsurat rezistența fiecărei probe folosind, pe rând, electrodul de platină drept anod și apoi s-a inversat proba folosind același electrod drept catod. Dacă se presupune că electrodul de platină blochează transportul prin ionul metalic de $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$ respectiv $Cd^{2+}$, atunci acest electrod de platină utilizat drept anod, determină componenta electronică a conductibilității electrice. În cazul în care electrodul de platină este folosit drept catod, atunci se determină conductibilitatea totală.

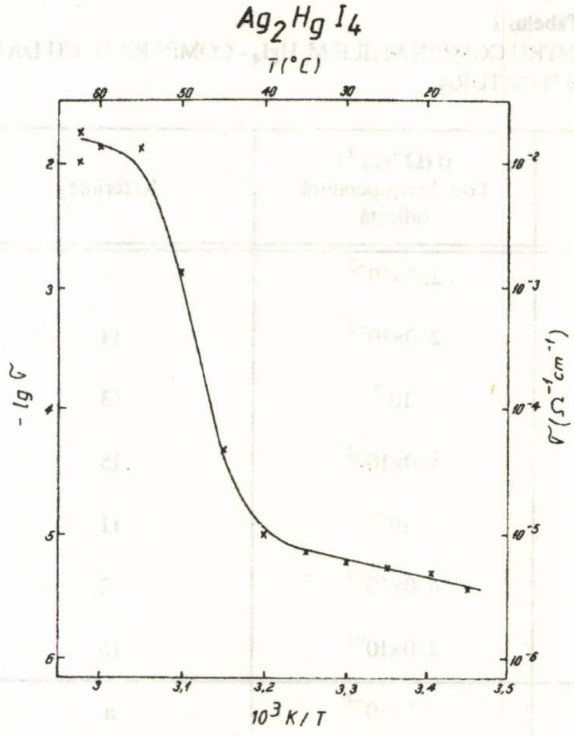



Fig. 2. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $Ag_2HgI_4$ în funcție de temperatură

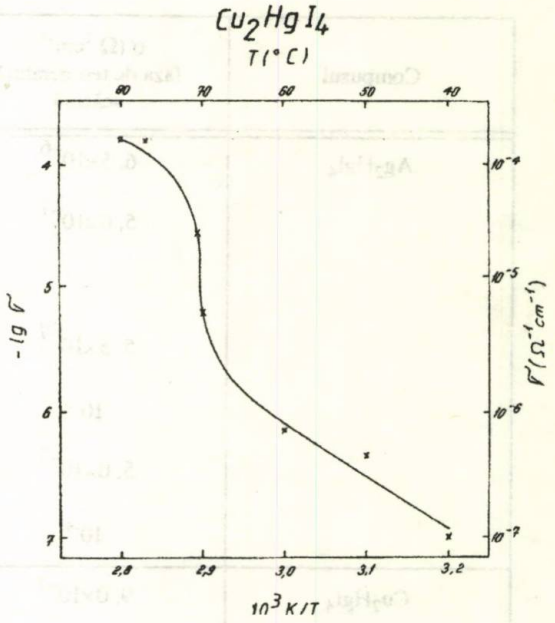



Fig. 3. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $Cu_2HgI_4$ în funcție de temperatură

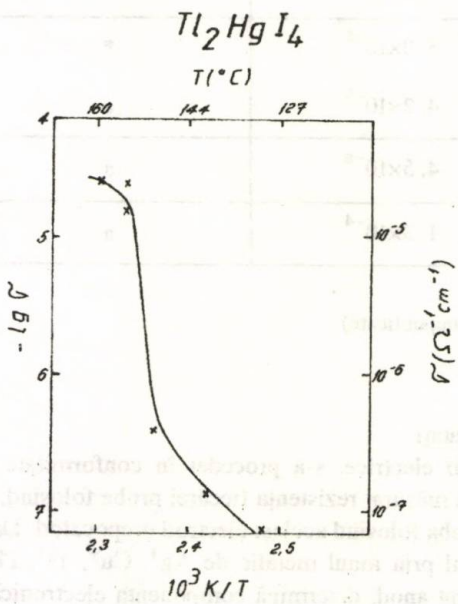



Fig. 4. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $Tl_2HgI_4$ în funcție de temperatură

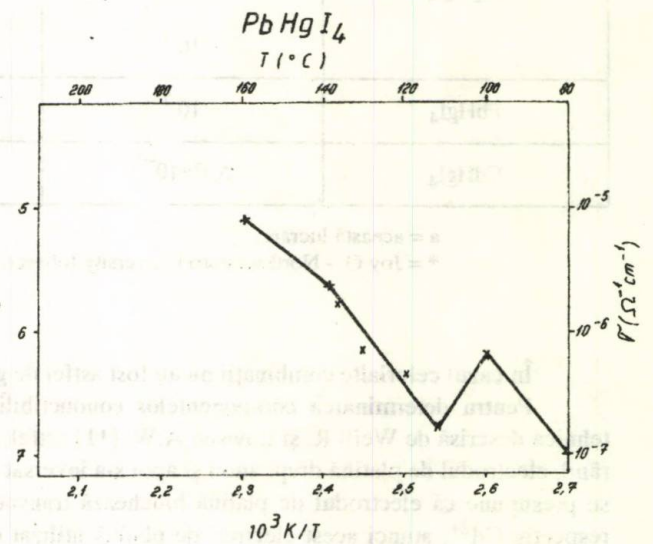



Fig. 5. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $PbHgI_4$ în funcție de temperatură

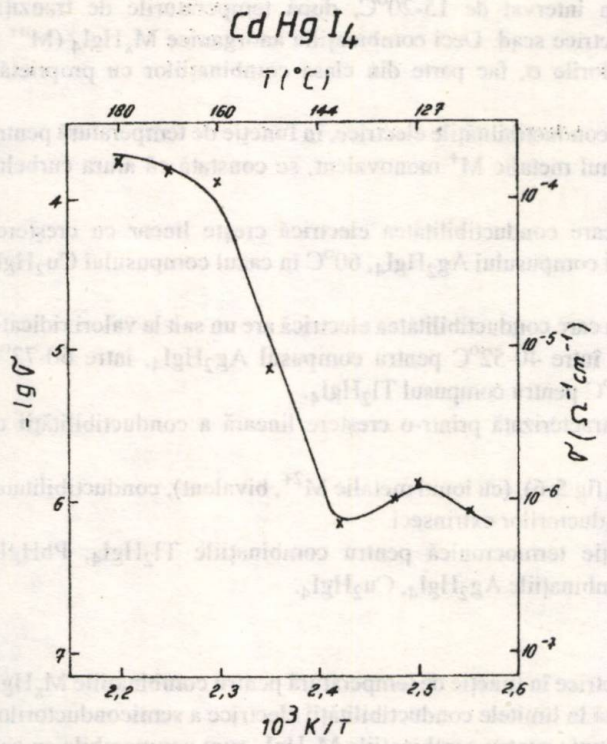



Fig. 6. Conductibilitatea electrică, σ, a combinației $CdHgI_4$ în funcție de temperatură

**Rezultate și discuții**

Determinarea conductibilității electrice a întâmpinat o serie de dificultăți. Dintre acestea amintim faptul că, dacă probele s-au încălzit peste temperatura de tranziție termodinamică și apoi s-au răcit, a fost necesar să se aștepte multe ore până să se obțină date reproductibile pentru faza ordonată de temperatură joasă.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că, toate probele la răcire au prezentat curbele histerezis la intervale de temperatură cuprinse între 5°C și 20°C, față de temperaturile de tranziție termocromică, pentru același compus. Din acest motiv, curbele respective nu au mai fost înregistrate în graficele conductivității electrice în funcție de temperatură.

Aceste observații sunt în concordanță cu determinările efectuate în cadrul numeroaselor lucrări [11-16], care redau prezența curbelor histerezis la intervale mici de temparatură, 3-5°C, față de temperaturile de tranziție termocromică. Aceste diferențe între intervale de temperatură caracteristice curbelor histerezis din prezenta lucrare, și cele prezentate în literatură, se pot explica prin faptul că temperatura de răcire nu a putut fi reglată pentru a avea o viteză constantă și egală cu viteza de încălzire, (10°C/h).

Valorile conductibilității electrice, în funcție de temperatură pentru combinațiile $Ag_2HgI_4$ și $Cu_2HgI_4$, nu diferă foarte mult de cele obținute de diverși autori, care au utilizat diferite tipuri de electrozi.

Astfel, în anul 1983, Lall H.B. și Srivastava O.P. [12] au obținut rezultate foarte apropiate ale conductibilității electrice, în funcție de natură pentru $Cu_2HgI_4$ folosind diferite tipuri de electrozi: folii de argint; folii de cupru; folii de platină; pastă de argint; pastă de aluminiu.

Pornind de la aceste experiențe efectuate de autorii citați pentru determinarea conductibilității electrice totale a combinațiilor $M_xHgI_4$ s-au folosit electrozi de cupru argintat, sudați de pastile prin intermediul pastei de argint tip P. Valorile conductibilității electrice obținute cu acest tip de electrozi sunt foarte asemănătoare cu cele obținute pe același compus când s-a folosit drept catod electrodul de platină.

Așa cum reiese din tabelul 1, în literatură există o mare diversitate de date cu privire la conductibilitatea electrică a combinațiilor $Ag_2HgI_4$, $Cu_2HgI_4$ și $Tl_2HgI_4$.

Motivul acestor diferențe nu este prea clar, totuși condițiile experimentale [12], (presiunea de pastilare, temperatura de încălzire, viteza de încălzire și numărul de cicluri de încălzire, metoda de obținere a compușilor, materialul din care a fost confecționat electrodul, timpul cât a durat de la pastilare și până la efectuarea determinării), au o influență hotărâtoare asupra valorilor conductibilității electrice.

De asemenea, conductibilitățile electrice s-au situat în domeniul $10^{-3}$ -$10^{-6}$ $\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$ la temperatura camerei și între $10^{-6}$ -$10^{-2}$ $\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$, într-un interval de 15-20°C, după temperaturile de tranziție termodinamică, după care conductibilitățile electrice scad. Deci combinațiile anorganice $M_xHgI_4$ ($M^{n+}$ = $Ag^+$, $Cu^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$), în funcție de valorile σ, fac parte din clasa combinațiilor cu proprietăți semiconductoare.

Din graficele 2-4, în care sunt prezentate conductibilitățile electrice, în funcție de temperatură pentru combinațiile $AgHgI_4$, $Cu_2HgI_4$, $Tl_2HgI_4$ cu ionul metalic $M^+$ monovalent, se constată că alura curbelor prezintă trei zone distincte:

1. Zona de temperatură joasă pentru care conductibilitatea electrică crește linear cu creșterea temperaturii, până la aproximativ 40°C, în cazul compusului $Ag_2HgI_4$, 60°C în cazul compusului $Cu_2HgI_4$ și 144°C în cazul compusului $Tl_2HgI_4$.

2. Zona de tranziție termocromică, pentru care conductibilitatea electrică are un salt la valori ridicate. Acest domeniu al conductibilității se situează între 40-52°C pentru compusul $Ag_2HgI_4$, între 60-73°C pentru compusul $Cu_2HgI_4$ și respectiv 144-156°C pentru compusul $Tl_2HgI_4$.

3. Zona de temperatură ridicată este caracterizată printr-o creștere lineară a conductibilității cu creșterea temperaturii.

În cazul combinațiilor $PbHgI_4$, $CdHgI_4$, (fig 5-6), (cu ionul metalic $M^{2+}$, bivalent), conductibilitatea electrică prezintă o alură asemănătoare semiconductorilor extrinseci.

De asemenea, temperaturile de tranziție termocronică pentru combinațiile $Tl_2HgI_4$, $PbHgI_4$, $CdHgI_4$, sunt mult mai ridicate decât pentru combinațiile $Ag_2HgI_4$, $Cu_2HgI_4$.

## Concluzii

1. Prin determinarea conductibilității electrice în funcție de temperatură pentru combinațiile $M_xHgI_4$ s-a demonstrat că valoarea acesteia se încadrează în limitele conductibilității electrice a semiconductorilor.

2. Valorile conductibilității electrice obținute pentru combinațiile $M_xHgI_4$ sunt comparabile cu cele prezentate în literatură.

3. Lucrarea prezintă pentru prima dată detalii ale comportamentului electric în ceea ce privește combinația $CdHgI_4$.

4. Între conductibilitățile electrice pentru fazele de temperatură joasă și conductibilitățile electrice pentru fazele de temperatură ridicată se constată un salt rapid al acestora, salt care constituie premisa unor presupuneri legate de anumite schimbări structurale, ceea ce este în concordanță cu lucrările [12, 16].

## Bibliografie


1. MAHAN, G.D. și ROTH, W. L.., Superionic conductors, Plenum Press, New York, 1976
2. LAZZARI, M. și SCROSATI, B., J. Power Source, **1**, 1977, p. 33
3. TAKAHASHI, T. și YAMAMATA, O, J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p, 83
4. TAKAHASHI, T., J. Appl. Electrochem., **3**, 1973, p. 79 și **8**, 1978, p. 161
5. NEGOIU, D., ROȘU, T. și TODOR, D., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 8, 1978, p. 723
6. ROȘU, T. și NEGOIU. D., Rev. Chim. (București) **39**, nr. 2, 1988, p. 170.
7. ROȘU. T., NEGOIU, D. și BRĂDEAN, A., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 4, 1988, p. 334
8. SHAHI, K., Phys. Stat. Sol. (a), **41**, 1977, p. 11
9. RALEIGH, D. D., Electroanalytical Chemistry, Ed. Q. Bard, Springer Verlag, 1972
10. HALMOZ, Z. și WENDLANT, W.W., Thermochemical Acta, **7**, 1973, p. 113
11. WEILL, R. și LAWSON, A.W, J. Chem. Phys., **41**, 1964, p. 832
12. LALL, H.B. și SRIVASTAVA, A. P., Phys. Stat. Sol. (a), **77**, 1983, p. 405
13. KETELAAR, J.A., Z. Phys. Chem., B **26**, 1934, p. 327
14. SUCHOW, L. și POND, G.P., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5242
15. NEUBERT, T.J. și NICHOLAS, G.M., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2619
16. SHIBATA, By. S., HOSHINO, H. și SHIMOJI, M., J. Che, Soc. Faraday, Transactions I, **70**, 1974, p. 1409


Intrat în redacție: 27 II 1992

IOANA IONESCU
DOINA CIOROIANU
VICTORIA SĂVESCU

# Date de echilibru lichid-vapori în sisteme binare formate din etanol, *i*-propanol și dietilacetalul acetaldehidei

C.Z.: 541. 123. 2

*The paper presents liquid-vapor equilibrium data for the ethanol-diethylacetat and i-propanol-diethylacetat systems obtained at 101.32 kPa pressure, in an equilibrium apparatus with recirculation.*
*The equilibrium data were correlated with Wilson (1964), Renon-Prausnitz (NRTL, 1968) and Gothard (1982) equations, using the maximum likelihood method.*

În procesul de obținere a etanolului prin hidrogenarea acetaldehidei, în afara reacției principale, prin care rezultă etanolul, au loc și alte reacții secundare, care conduc la o compoziție destul de complexă a amestecului rezultat din sinteză. Pentru separarea și purificarea etanolului printr-un proces de rectificare continuă este nevoie să se cunoască datele de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare, care pot fi formate de către toți componenții, care formează amestecul brut.

În acest scop au fost obținute experimental și studiate datele de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare etanol-dietilacetal și *i*-propanol-dietilacetal.

## Partea experimentală

*Materiale folosite*

Substanțele utilizate la obținerea datelor de echilibru, etanolul, i-propanolul și dietilacetalul, au fost purificate prin uscare pe site moleculare și rectificări repetate pe o coloană cu 30 talere teoretice.

Constantele fizice pentru substanțele purificate sunt prezentate în tabelul 1, alături de datele existente în literatură [1,2].

**Tabelul 1**
PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SUBSTANȚELOR PURIFICATE COMPARATIV CU CELE EXISTENTE ÎN LITERATURĂ

| Substanța | Densitatea la 20° C, g/cm$^3$ | | Indice de refracție la 20° C | | Temperatura de fierbere °C la 101,32 kPa | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | lit. | exp. | lit. | exp. | lit | exp. |
| Etanol | 0,7893 | 0,789 | 1,36139 | 1,36138 | 78,35 | 78,32 |
| *i*-Propanol | 0,7851 | 0,786 | 1,37470 | 1,37480 | 82,25 | 82,30 |
| Dietilacetal | 0,8210 | 0,820 | 1,38190 | 1,38200 | 102,2 | 102,2 |

Ing. IOANA IONESCU, chim. DOINA CIOROIANU și ing. VICTORIA SĂVESCU, Centrul de Cercetare Îngrășăminte Chimice Craiova

*Aparatura și mod de lucru*

Pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori s-a utilizat un aparat de echilibru cu recirculare [3] cu un volum total de lichid de 150 ml. Temperatura a fost măsurată cu un termometru cu mercur calibrat față de punctele normale de fierbere, dispersia măsurătorilor de temperatură fiind mai mică de $0{,}01k^2$.

Presiunea în sistem a fost menținută la 101,32 kPa cu ajutorul unui manostat conectat la aparatul de echilibru [4].

Fazele la echilibru au fost analizate prin metode gaz cromatografică.

**Rezultate și discuții**

Datele de echilibru lichid-vapori, obținute experimental pentru cele două sisteme studiate, sunt prezentate în tabelele 2 și 3. În tabele sunt prezenți, de asemenea, coeficienții de activitate calculați cu ajutorul ecuației fundamentale de echilibru pentru domeniul presiunilor moderate.

La prelucrarea datelor experimentale s-a luat în considerație comportarea reală a ambelor faze. Neidealitatea fazei vapori a fost exprimată folosind ecuația virial de stare, care a fost introdusă în ecuația generală de echilibru.

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{P_i^s x_i} \exp\left( (B_{ii}-v_i)(P-P_i^s) + Py_i^2(2B_{ij}-B_{ii}-B_{jj}) \right)/RT$$

Coeficienții virial $B_{ii}$ și $B_{jj}$ au fost evaluați din ecuația derivată din teoria stărilor corespondente cu trei parametri [5] în forma generalizată de Tsonopoulos. Pentru estimarea coeficienților virial $B_{jj}$ s-au folosit regulile de amestecare ale lui Prausnitz [6]. Volumul molar în fază lichidă a fost estimat cu ajutorul ecuației Rcket [7].

Presiunile de vapori au fost calculate cu ecuația Antoine.

Constantele utilizate sunt prezentate în tabelul 4.

**Tabelul 2**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL BINAR ETANOL - DIETILACETAL

| $x_1$, fr. mol. | $y_1$, fr. mol. | $T$, °C | Coeficienți de activitate $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0270 | 0,0810 | 101,51 | 1,42177 | 0,96387 |
| 0,0600 | 0,1731 | 98,10 | 1,32408 | 0,99008 |
| 0,0800 | 0,2100 | 97,42 | 1,32177 | 0,99305 |
| 0,1485 | 0,3511 | 92,79 | 1,29493 | 1,01218 |
| 0,2250 | 0,4321 | 89,51 | 1,27312 | 1,02035 |
| 0,2890 | 0,5193 | 87,80 | 1,27189 | 1,05315 |
| 0,3657 | 0,5982 | 85,00 | 1,26396 | 1,08154 |
| 0,6511 | 0,7692 | 81,41 | 1,04987 | 1,27495 |
| 0,8508 | 0,8897 | 79,28 | 1,00560 | 1,53169 |
| 0,8798 | 0,8783 | 79,00 | 1,00358 | 2,11920 |
| 0,8923 | 0,8900 | 78,11 | 0,99518 | 2,20442 |
| 0,9799 | 0,9763 | 78,31 | 0,98387 | 2,30200 |
| 0,9885 | 0,9875 | 78,67 | 0,97100 | 2,53017 |

**Tabelul 3**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL *i*-PROPANOL - DIETILACETAL

| $x_1$, fr. mol. | $y_1$, fr. mol. | $T$, °C | Coeficienți de activitate $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0213 | 0,0600 | 100,80 | 1,49485 | 0,99956 |
| 0,0688 | 0,1701 | 98,15 | 1,38785 | 1,00800 |
| 0,1225 | 0,2593 | 96,10 | 1,27441 | 1,01773 |
| 0,1504 | 0,2992 | 95,01 | 1,24429 | 1,02963 |
| 0,2080 | 0,3695 | 93,55 | 1,16876 | 1,04079 |
| 0,2632 | 0,4405 | 92,05 | 1,16101 | 1,04207 |
| 0,3516 | 0,5300 | 90,49 | 1,10553 | 1,04695 |
| 0,4211 | 0,5870 | 89,03 | 1,07794 | 1,09138 |
| 0,4502 | 0,6005 | 88,50 | 1,05168 | 1,12093 |
| 0,5935 | 0,6784 | 85,01 | 1,02665 | 1,19400 |
| 0,5452 | 0,6976 | 83,98 | 1,01935 | 1,23000 |
| 0,6213 | 0,7495 | 83,00 | 1,016887 | 1,30811 |
| 0,6879 | 0,7828 | 82,72 | 1,01152 | 1,37297 |

**Tabelul 4**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE COMPONENȚILOR PURI

| Componenți / Caracteristici | Etanol | *i*-Propanol | Dietilacetal |
|---|---|---|---|
| Temperatura critică, K | 516,2 | 508,3 | 540,3 |
| Presiunea critică, atm. | 63,0 | 47,0 | 69,35 |
| Volumul critic, ml. $mol^{-1}$. | 167,0 | 220,0 | 406,0 |
| Factor acentric, ω | 0,635 | 0,570 | 0,443 |
| Constante din ec. Antoine | | | |
| *A* | 8,2417 | 8,11822 | 7,02203 |
| *B* | 1652,6 | 1580,519 | 1285,273 |
| *C* | 230,0 | 219,61 | 208,168 |
| Volum de referință, ml. $mol^{-1}$. | 156,9 | 209,70 | 379,12 |

Datele de echilibru lichid-vapori obținute experimental au fost reduse folosind trei ecuații (cu doi parametri): Wilson [8], NRTL [9] și Gothard [10]. Parametrii au fost evaluați folosind procedura verosimilității maxime în varianta propusă de Panaitescu [11].

Abaterile standard admise au fost: $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = 0,0005$ , $\sigma_P^2 = 0,01\,kPa$ , $\sigma_T^2 = 0,01\,K$

În tabelul 5 sunt prezentate valorile parametrilor obținute pentru cele două sisteme studiate.

Cu ajutorul parametrilor de model s-au recalculat fracțiile molare în fază de vapori $y_c$ și energia liberă de exces Gibbs, $G^E/RT$. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 6 și 7.

**Tabelul 5**

PARAMETRII OBȚINUȚI LA CORELAREA DATELOR DE ECHILIBRU

| Modelul | Parametrii | Sistemul | |
|---|---|---|---|
| | | Etanol-Dietilacetal | i-Propanol-Dietilacetal |
| WILSON | $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ (Jmol$^{-1}$) | 2890,588 | 2093,145 |
| | $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ | - 882,6031 | - 462,0882 |
| NRTL | $g_{12} - g_{11}$ | 2043,8310 | 1293,1590 |
| | $g_{21} - g_{22}$ (Jmol$^{-1}$) | - 102,8023 | 265,6328 |
| GOTHARD | $n_1$ | 1,9080 | 2,0245 |
| | $n_2$ | 1,0996 | 1,9347 |

**Tabelul 6**

DATE CALCULATE CU PARAMETRII DE MODEL PENTRU SISTEMUL ETANOL - DIETILACETAL

| Modelul | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| WILSON | | NRTL | | GOTHARD | |
| $y_{1c}$ | $G^E/RT$ | $y_{1c}$ | $G^E/RT$ | $y_{1c}$ | $G^E/RT$ |
| 0,09752 | 0,01290 | 0,099070 | 0,01336 | 0,09296 | 0,01149 |
| 0,19028 | 0,02827 | 0,18452 | 0,02907 | 0,18216 | 0,02506 |
| 0,21341 | 0,03716 | 0,21366 | 0,03814 | 0,20753 | 0,03302 |
| 0,37130 | 0,06595 | 0,34887 | 0,06708 | 0,36135 | 0,05873 |
| 0,42779 | 0,09366 | 0,42769 | 0,09464 | 0,42842 | 0,08429 |
| 0,51615 | 0,11266 | 0,54112 | 0,11344 | 0,51625 | 0,10279 |
| 0,60074 | 0,13074 | 0,60001 | 0,13775 | 0,60431 | 0,12099 |
| 0,78939 | 0,13901 | 0,74916 | 0,13099 | 0,77321 | 0,13887 |
| 0,89944 | 0,08263 | 0,89954 | 0,08106 | 0,9044 | 0,08695 |
| 0,87475 | 0,06949 | 0,88178 | 0,06805 | 0,87517 | 0,07358 |
| 0,89525 | 0,06354 | 0,89472 | 0,06218 | 0,89715 | 0,06736 |
| 0,98115 | 0,01338 | 0,97147 | 0,01301 | 0,98037 | 0,01456 |
| 0,99905 | 0,00773 | 0,99906 | 0,00752 | 0,99853 | 0,00845 |

**Tabelul 7**

DATE CALCULATE PENTRU SISTEMUL *i*-PROPANOL - DIETILACETAL

| Modelul | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| WILSON | | NRTL | | GOTHARD | |
| $y_{1c}$ | $G^E/RT$ | $y_{1c}$ | $G^E/RT$ | $y_{1c}$ | $G^E/RT$ |
| 0,06153 | 0,00926 | 0,06205 | 0,00945 | 0,0647 | 0,00690 |
| 0,1816 | 0,02889 | 0,18257 | 0,02936 | 0,16718 | 0,02190 |
| 0,26235 | 0,04913 | 0,26247 | 0,04976 | 0,27323 | 0,03811 |
| 0,30294 | 0,05882 | 0,30299 | 0,05946 | 0,30131 | 0,04618 |
| 0,37511 | 0,07676 | 0,36384 | 0,07736 | 0,37389 | 0,06200 |
| 0,44576 | 0,09146 | 0,44571 | 0,09189 | 0,44525 | 0,07594 |
| 0,53608 | 0,10937 | 0,53598 | 0,10939 | 0,53667 | 0,09529 |
| 0,58113 | 0,11863 | 0,59264 | 0,11822 | 0,59428 | 0,10739 |
| 0,60711 | 0,12115 | 0,59411 | 0,12055 | 0,59219 | 0,11150 |
| 0,68281 | 0,12189 | 0,68255 | 0,12338 | 0,68508 | 0,12161 |
| 0,69337 | 0,12186 | 0,69314 | 0,12033 | 0,69983 | 0,12126 |
| 0,74413 | 0,12003 | 0,74397 | 0,11832 | 0,74279 | 0,12029 |
| 0,77886 | 0,11076 | 0,77866 | 0,10881 | 0,76298 | 0,11676 |

## Concluzii

1. S-au determinat experimental date de echilibru lichid-vapori la presiune de 101,32 kPa pentru sistemele binare etanol-dietilacetal și *i*-propanol-dietilacetal.

2. Datele experimentale au fost reduse la parametrii a trei modele: Wilson, NRTL și Gothard.

3. Rezultatele obținute arată că nu există diferențe semnificative între cele trei modele, în ceea ce privește capacitatea lor predictivă.

## Notații

$P$ – presiunea de lucru;
$P^\delta$ – presiunea de vapori a componenților puri;
$B$ – coeficient virial;
$R$ – constanta gazelor;
$T$ – temperatura de lucru;
$x, y$ – fracția molară în lichid și vapori;
$v$ – volum molar;
$G^E$ – energia liberă de exces Gibbs;
$\gamma$ – coeficient de activitate;
$i, j$ – indici asociați componenților.

## Bibliografie


1. PERRY, R.H. și CHILTON, H.C., Chemical Engineer Handbook, ed. a 5-a Mc Graw Hill, New York, 1950
2. WEISSERGER, A și PROSKAUER, S., Organic Solvent. Physical Properties and Methods of Purification, New York, 1955
3. GOTHARD, F.A., MINEA, I. și RUSSU, R., Lucrările Institutului Petrochim 1962-63, p. 113
4. GOTHARD, F.A., IACOB, C și BRASSAT, G., Rev. Chim, (București), **20**, 1963, p. 307
5. GOTHARD, F.S., Echilibre lichid-vapori. I.Baze teoretice și metode de calcul, Ed. Acad. R.S.R., București, 1975
6. PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969
7. RACKETT, H.G., Chem. Eng. Data, **15**, 1970, p. 514
8. WILSON, G.M., J.Amer. Che. Soc., **86**, 1964, p.127
9. RENON, H. și PRAUSNITZ, J.M., A. I. Ch. E. J., 1968, p. 135
10. GOTHARD, F.A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **24**, nr. 3, 1985, p. 330
11. PANAITESCU, Rev Chim. (București), **33**, 1982, p. 1110

CĂLIN ANGHEL
VIOLETA D. ANGHEL

# Model generalizat de analiză a sedimentării în câmp centrifugal

C.Z.: 66. 021

*The consideration herein will concern the settling centrifuges having an interior suspension flow. The settling matters, i.e critical diameter, flow-rates settling rate, routes etc., will be solved in the thin layer phase circulation variant. Using initially a drum of no matter what shape, the general equations are deduced, and then they are adapted to particular distinct geometrical drum shapes (i.e. cylindrical, conical etc.), and thus they will supply specific calculation relationship, comparable to those in the literature.*

## Aspecte generale

Analiza teoretică şi experimentală a sedimentării în câmp centrifugal a conturat o mare diversitate de opinii, dar şi multe puncte comune. În ceea ce priveşte modul de circulaţie a fazelor, a celei solide în special, în spaţiul de lucru al tamburului sunt de precizat trei puncte de vedere:

a) Întreg spaţiul de lucru al tamburului umplut cu suspensie, şi sedimentarea particulelor solide posibilă din orice punct al suspensiei;

b) Numai o zonă inelară a tamburului umplută cu suspensie, iar sedimentarea particulelor solide posibilă de pe suprafaţa interioară a zonei;

c) Doar un strat subţire, marginal tamburului umplut cu suspensie, iar sedimentarea particulelor solide posibilă din orice punct al stratului.

În toate situaţiile apar diferenţe, mai mult sau mai puţin semnificative, între teorie şi experiment, diferenţe atenuate printr-o serie de factori empirici - experimentali de corecţie. Este de menţionat [1 - 3, 7] că în cazul celei de a treia condiţie de bază „c" de analiză a fenomenului de sedimentare se obţin rezultatele teoretice cele mai apropiate de experiment şi lucru important, inferioare cu 10-15%. Prelucrările teoretice sunt axate pe această condiţie.

## Consideraţii teoretice

Modelul fizic al procesului de sedimentare va fi limitat de următoarele ipoteze simplificatoare:

– suspensie omogenă, cu concentraţii volumice mai mici decât 5-10%;

– suspensie considerată un fluid normal vâscos ($\rho$ = constant), incompresibil ($\eta$ = constant şi div $\vec{w} = 0$) aflat în curgere laminară în regim staţionar ($Dw/Dt = 0$);

– se neglijează apariţia zonelor de curgere turbulentă şi încrucişarea curenţilor de concentraţii diferite;

– sedimentarea individuală a particulelor solide de formă relativ sferică se produce îndată ce acestea ating peretele tamburului.

Considerând procesul de separare la o singură secţiune de trecere (interstiţiu), delimitat prin două generatoare, curbe plane oarecare, $C_1$ respectiv $C_2$ (fig. 1), cu $A_1$, $A_2$ puncte limită de intrare a suspensiei, respectiv, $B_1$, $B_2$ puncte limită de evacuare, dimensiunea transversală a interstiţiului se poate exprima:

$$h = c \cos \alpha \qquad (1)$$

Ing. CĂLIN ANGHEL, Universitatea Cluj. Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială.
Ing. VIOLETA D. ANGHEL, Farmec S.A. Cluj-Napoca

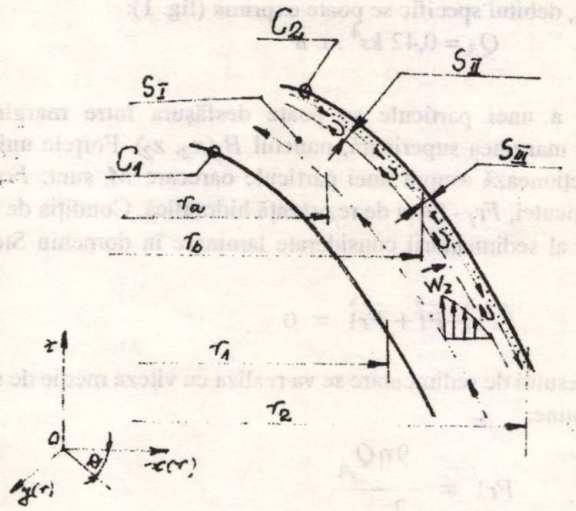



Fig. 1

*Curgerea fazelor în tambur*

Pentru o particulă oarecare a suspensiei, expresia vitezei absolute capătă forma:

$$\vec{w} = \vec{w}_r + \vec{w}_z + \vec{w}_o + \vec{w}_{or} \tag{2}$$

Utilizând precizările studiilor anterioare [2, 6, 7] și considerând o mișcare relativ uniformă de rotație a suspensiei, se introduc simplificările:

$$w_r = 0$$

$$\omega = \frac{d\theta}{dt} = \text{constant} \tag{3}$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

În aceste condiții, ecuația generală de echilibru dinamic Navier-Stokes, capătă forma:

$$\rho\vec{F} - \nabla p + \eta\nabla^2\vec{w} = 0 \tag{4}$$

Deoarece în câmp de forțe centrifuge, când $Fc = \Delta\rho \cdot r.\omega^2 >> g$, forțele masice de acțiune $\vec{F}$ asupra particulei se pot aproxima fără erori prea mari prin $\vec{F} \simeq \vec{F}_c$, mișcarea rezultantă a stratului marginal se va dezvolta în direcția axei oz.

Prelucrând relația (4) în acest sens, conform [1- 3, 7] se ajunge, pentru viteza de curgere a stratului marginal, la următoarea expresie:

$$w_z = \frac{k}{12}(s^4 - r_x^4) \tag{5}$$

unde:

$$k = \frac{\rho\omega^2}{4\eta L}$$

$$r_x = r - r_a$$

Din aceleași surse, raportul vitezelor caracteristice conduce la următoarea dependență:

$$w_{zm} = 0{,}8\ w_{zmax} \tag{6}$$

Întrucât viteza medie de curgere printr-o secțiune oarecare de trecere, de arie A, se poate exprima:

$$w_{zm} = \frac{1}{A}\int_A w_z dA = \frac{Q_A}{A} \tag{7}$$

pentru o singură secțiune de trecere, debitul specific se poate exprima (fig. 1):

$$Q_A = 0{,}42\, ks^4 \,.\, r.\, h \tag{8}$$

*Sedimentarea particulelor*

Teoretic, traiectoria limită a unei particule se poate desfășura între marginea inferioară a tamburului, punctul $A_1$ ($x_1$, $z_1$), și marginea superioară, punctul $B_2(x_2, z_2)$. Forțele unitare, raportate la unitatea de volum (fig. 2), care acționează asupra unei particule oarecare $M$, sunt: $Fcm$ - forța masică aparentă; $Ff$ - forța de frecare a particulei, $Fr_1$ - forța de rezistență hidraulică. Condiția de echilibru, care se stabilește în momentul de început al sedimentării considerate laminare în domeniu Stokes, în expresie vectorială, este:

$$\overrightarrow{Fcm} - \overrightarrow{Ff} + \overrightarrow{Fr1} = 0 \tag{9}$$

Evaluarea cantitativă a procesului de sedimentare se va realiza cu viteza medie de sedimentare $w_{zm}$, pentru care, conform [4, 5, 7] se obține:

$$\begin{aligned} Fr1 &= \frac{9\eta Q_A}{d^2 \cdot r \cdot h} \\ Ff &= \varphi \cdot \Delta\rho \cdot r \cdot \omega^2 \sin\alpha \\ Fcm &= \Delta\rho \cdot r \cdot \omega^2 \end{aligned} \tag{10}$$

Transcriind condiția de echilibru (9) prin proiecția pe direcția $\vec{\tau}$, tangentă la profilul generator al tamburului se va obține:

$$r^2 (\cos\alpha - \varphi \sin\alpha) = F_1 \tag{11}$$

unde:

$$F_1 = \frac{9\eta Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot h \cdot d^2} \tag{12}$$

Prelucrând funcțiile trigonometrice prin elemente diferențiale rezultă ecuația de echilibru a forțelor sub forma:

$$r'^2 (1 - \varphi z') - B_2 (1 + z'^2) = 0 \tag{13}$$

unde:

$$B_2 = \frac{9\eta Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot c \cdot d^2} \tag{14}$$

Dezvoltând expresia (13) se pot obține condițiile de sedimentare pentru o situație dată, dar sub această formă generalizată este complicat și greoi, de aceea se va particulariza relația (13) pentru tipurile individuale de tambur și se va prelucra în fiecare caz în parte.

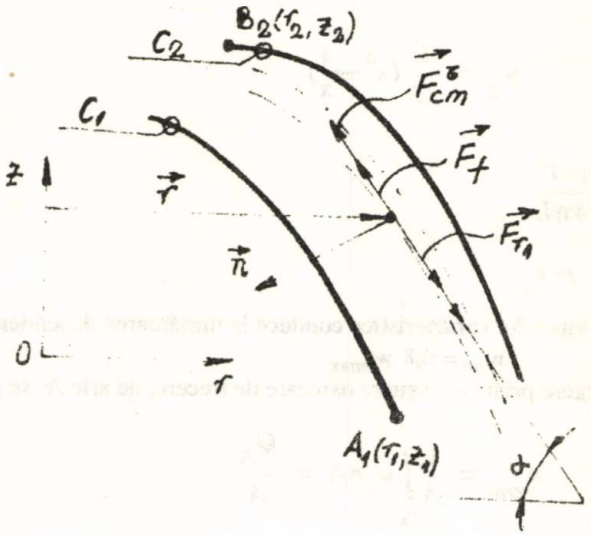



Fig. 2

**Considerații practice**

Se va analiza un tip uzual de tambur, cel conic (fig. 3), considerând o formă simplificată cu o singură secțiune de sedimentare. Ecuația dreptelor generatoare ale profilului conic, care precizează secțiunea de sedimentare, poate fi definită prin forma:

$$\begin{bmatrix} x & z & 1 \\ x_1 & z_1 & 1 \\ x_2 & z_2 & 1 \end{bmatrix} = 0 \tag{15}$$

Cu notațiile:

$$k = \operatorname{tg}\alpha = \frac{z_2 - z_1}{x_2 - x_1}$$

$\overline{A_{11}A_{12}} = L_T$

$A_{11} \equiv 0$ deci origine a sistemului de referință ecuația (13) capătă forma:

$$r^2 - \frac{(1+F_2^2)^{\frac{1}{2}}}{(1-\varphi F_2)} F_1 = 0 \tag{16}$$

unde:

$$F_2 = -\operatorname{tg}\alpha \tag{17}$$

Prin prelucrările de rigoare, din expresiile (16), (17) se pot obține relații concrete pentru condițiile de sedimenatre. Astfel:

– Diametrul limită de sedimenatre:

$$d_{cr} = \sqrt{\frac{9\eta Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot r^2 \cdot h} \cdot \frac{(1+F_2^2)^{\frac{1}{2}}}{(1-\varphi F_2)}} \tag{18}$$

– Traiectoria de sedimentare

Dacă se acceptă $u_r = dr/dt$ și $u_z = \frac{dz}{dt}$, iar pentru începutul sedimentării $u_r = u_z$, în conformitate cu sensul axelor de coordonate și cu [4, 5, 6] se poate scrie:

$$u_r = -w_r + \frac{\omega^2 \cdot \Delta\rho \cdot r}{k_1} \tag{19}$$

$$u_z = W_z$$

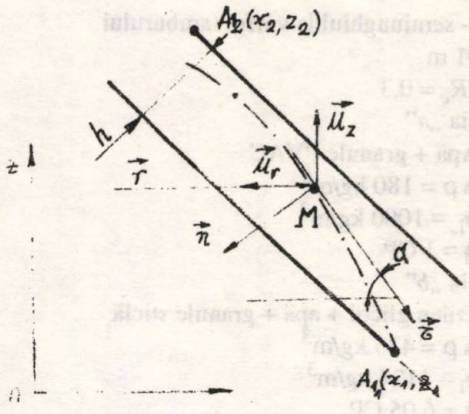



Fig. 3

Dezvoltând calculele în condițiile precizate, pornind de la egalitatea diferențială dz/uz = dr/ur, obținută în ideea egalității la limită a timpului de sedimentare cu cel de transport, prin integrare se ajunge la expresia:

$$z = \frac{1}{2\sqrt{\text{actg}\alpha}} \cdot \ln \frac{ar - \sqrt{\text{actg}\alpha}}{ar + \sqrt{\text{actg}\alpha}} \tag{20}$$

Dacă integrala se realizează definit, între punctele de intrare $A_{11}$, respectiv de ieșire, ale suspensiei $A_{22}$, se obține traiectoria definită pentru particula de mărime „d":

$$z_d = \frac{1}{2\sqrt{\text{actg}\alpha}} \cdot \left[ \ln \frac{aR_2 - \sqrt{\text{actg}\alpha}}{aR_2 + \sqrt{\text{actg}\alpha}} - \ln \frac{aR_1 - \sqrt{\text{actg}\alpha}}{aR_1 + \sqrt{\text{actg}\alpha}} \right] \tag{21}$$

unde:

$$a = \frac{2\pi \cdot \omega^2 \cdot \Delta\rho \cdot h}{k_1 \cdot Q_A \cdot \sin\alpha} > 0$$

$k_1 = 18\,\eta / d^2$

Expresiile (18), (21) asemănătoare cu cele din literatura de specialitate [4, 5, 8] permit evaluarea cantitativă a dinamicii de acumulare a sedimentului în tamburul centrifugelor, deci evaluarea încărcărilor mecanice ale tamburului.

**Concluzii și exemplul de calcul**

– Utilitatea considerațiilor prezente constă în posibilitatea obținerii unor condiții de sedimentare în câmp centrifugal, $d_{cr}$, $Zd$, plecând de la particularizarea expresiei (13) pentru tipul de centrifugă utilizat și condițiile tehnologice date. Se evită astfel deducții teoretice complexe și repetate pentru fiecare caz în parte.

– Comparativ cu relațiile existente în literatură, prin utilizarea expresiilor (18), respectiv (21), se estimează condiții de separare inferioare realității experimentale $d_{cr} > d_{cr\ ex}$ etc., deci se poate evalua acoperitor eficacitatea procesului tehnologic de separare, prin faptul că se reține mai mult decât ceea ce se estimează. Totodată valorile teoretice calculate prezintă o apropiere mai mare față de determinările experimentale, în comparație cu alte recomandări din literatură.

Pentru justificare, se vor prelucra comparativ câteva relații teoretice privind $d_{cr}$, cu raportare la cazurile experimentale prezentate în [1, 2].

*Pentru tambur conic*

$R_i = \overline{0A_{12}} = 0{,}03$ m

$R_e = \overline{0A_{22}} = 0{,}1$ m

$\alpha = 55^\circ$C

$\theta = 35^\circ$ - semiunghiul la vârful tamburului

h = 0,001 m

$R_a = R_i/R_e = 0{,}3$

Suspensia „*a*"

Apă + granule PVAC

$\Delta\rho = 180$ kg/m$^3$

$\rho_L = 1000$ kg/m$^3$

$\eta = 1$ CP

Suspensia „*b*"

Etilen glicol + apă + granule sticlă

$\Delta\rho = 475$ kg/m$^3$

$\rho_l = 1124$ kg/m$^3$

$\eta = 6{,}05$ CP

Experimente:

„1" $n = 2500$ rot/min; $Q_A = 44$ l/h;

„2" $n = 2500$ rot/min; $Q_A = 111{,}6$ l/h

Expresii pentru $d_{cr}$

$d_o$ = conform particularizare (18)

$$d_1 = \left[\frac{27 \cdot \eta \cdot \varphi \cdot Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 (R_e^3 - R_i^3)}\right]^{1/2} \quad \text{conform [5]}$$

$$d_2 = \left[\frac{27 \cdot \eta \cdot Q_A \cdot \rho_1 tg\theta}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 R_e^3 (1 - R_a^3)}\right]^{1/2} \quad \text{conform [1]}$$

$$d_3 = \left[\frac{1\theta \cdot \eta \cdot Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 (R_e^2 - R_i^2)\, ctg\theta} (1 - \frac{z}{h})\right]^{1/2} \quad \text{conform [4]}$$

După prelucrările valorice se poate construi tabelul de date:

| Cazul considerat | $d_{critic}$ [μm] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | $d_o$ | $d_{cr\ experimental}$ |
| „1a" | 2,4 | 0,16 | 0,66 | 1,35 | 1 |
| „2a" | 3,8 | 0,4 | 1,05 | 2,5 | 1 |
| „1b" | 3,6 | 0,43 | 0,9 | 2,4 | 1,6 |
| „2b" | 5,8 | 0,6 | 1,59 | 3,4 | 1,6 |

*Pentru tambur cilindric*

Ri = $\overline{0A_{12}}$ = 0,149 m

$H \simeq h = 0{,}04$m

$L = 0{,}227$ m

$r_T = R_i - H = 0{,}109$ m

Suspensia

Apă + nisip cuarțos

$\Delta\rho = 1640$ kg/m$^3$

$\rho_L = 2640$ kg/m$^3$

$\eta_L = 1$ cP

Experimente:

„1" $n = 1500$ rot/min; $Q_A = 1{,}5$ m$^3$/h

„2" $n = 2000$ rot/min; $Q_A = 2$ m$^3$/h

Expresii pentru $d_{cr}$

$d_o$ - conform particularizarea (18), în [7]

$$d_1 = \left[\frac{9\eta \cdot Q_A}{\pi \cdot \Delta\rho \cdot r^2 \cdot b \cdot \omega^2}\right]^{1/2} \quad \text{conform [2]}$$

După prelucrare se poate exprima:

| Cazul considerat | $d_{critic}$ [μm] | | |
|---|---|---|---|
| | $d_1$ | $d_o$ | $d_{cr\ experimental}$ |
| „1" | 1,19 | 2,4 | 1,6 |
| „2" | 9,4 | 2,07 | 2 |

– Una din cauzele neconcordanței dintre relațiile teoretice și constatările experimentale este contracurentul între stratul de sediment și fluidul curgător, din stratul de turbulență $S_{II}$, (fig. 1), analiza acestuia depășind cadrul prezentelor considerații.

– În cazul suspensiilor polidisperse, respectiv pentru tambure cu mai multe secțiuni de trecere (centrifuge cu talere, centrifuge cu camere) în literatură sunt prezentate [3, 4, 8] metode de generalizare a constatărilor elementare.

**Notații**

$w_r$ - componenta vitezei de curgere pe direcția radială;
$w_z$ - componenta vitezei de curgere pe direcția axială;
$w_\theta$ - componenta vitezei de curgere pe direcția tangențială;
$w_{\theta r}$ - componenta relativă a vitezei de curgere;
$\rho$ - densitatea suspensiei;
$\eta$ - viscozitatea suspensiei;
$r$ - raza curentă a particulei suspensiei;
$s = r_a - r_b$ - grosimea stratului marginal curgător;
$L_T = \Delta z$ - lungimea aparentă a traseului de curgere;
$\varphi$ - coeficient de frecare a particulelor de sediment pe peretele tamburului;
$\Delta\rho = \rho_s - \rho_L$ - diferența de densitate între faze;
$u_r$ - componenta radială a vitezei de sedimentare;
$u_z$ - componenta axială a vitezei de sedimentare;
$\alpha$ - unghiul tangentei la curba generatoare a suprafeței mediane a tamburului, cu axa ox (sau or);
$\omega$ - viteza unghiulară a suspensiei.

**Bibliografie**


1. BRUNNER, K.H. și MOLERUS, A., Chem. Tech., **33**, nr. 5, 1981, p. 237
2. REUTER, H., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 9/10, 1967, p. 548
3. BRUNNER, K.H. și MOLERUS, O., Chem. Ing. Tech., **51**, nr. 3, 1979, p. 238
4. SOKOLOV, V.I. și SEMENOV, E.V., Him. promîslenost, nr. 6, 1976, p. 478
5. SEMENOV, E.V., Jur. prikl. kimii, nr. 10, 1977, p. 2283
6. LOKE, H., SCHÜRMMER, P. și WERNER, U., Chem. Tech., **24**, nr. 12, 1972, p. 744
7. *** Simpozion jubiliar, 18-21 sept. 1991, Universitatea Cluj, comunicare „Considerații asupra curgerii fazelor în rotorul centrifugelor de sedimenatre", C. Anghel, V. Anghel.
8 ZASTROW, J., Chem. Tech., **27**, nr. 5, 1975, p. 277


Intrat în redacție: 3 III 1992

DUMITRU DOBRINESCU

# Reducerea consumurilor de agenţi termici prin retehnologizarea sistemelor de schimbătoare de căldură

C.Z.: 536. 27

*Starting from an existing heat exchangers system, the corresponding system - in as far as the minimum transfer area is concerned - is synthesized, and then a simpler one, which proves to be the optimum. A technical - economic comparison is worked out and the absolute - and relative - optimums are commented upon. The optimization criterion consists in the total annual expenses, amortization and utilities included. As a conclusion, the paper proposes the technological re-endowment of the existing system, so that important reductions could be got in both heating and cooling agents consumption.*

În numeroase instalaţii tehnologice, în special din domeniul industriei chimice şi petrochimice, se realizează procese chimice şi fizice la temperaturi ridicate, care impun consumuri de agenţi de încălzire (abur, gaze de ardere) pentru încălzirea iniţială a materiilor prime şi consumuri de agenţi de răcire (apă) pentru răcirea finală a produselor obţinute. Un exemplu clasic de proces fizic este distilarea ţiţeiului, pentru obţinerea de benzină, petrol, motorină şi păcură, în care caz sunt necesare atât încălzirea iniţială a ţiţeiului la peste 300°C, cât şi răcirea finală a produselor. Un exemplu practic de proces chimic poate fi dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului la stiren, în care caz sunt necesare atât încălzirea iniţială a etilbenzenului şi a aburului de diluţie la peste 600°C, cât şi răcirea finală a gazelor de reacţie, înaintea separării lor pe componenţi. Desigur că, în astfel de cazuri, există sisteme de schimb de căldură, care conţin încălzitoare şi răcitoare, dar şi regeneratoare de căldură, în care produsele obţinute schimbă căldura cu materiile prime, în scopul reducerii consumurilor de agenţi de încălzire şi răcire [1].

Economicitatea unei instalaţii tehnologice depinde în mare măsură de structura sistemului de schimb de căldură utilizat, care trebuie să realizeze o reducere cât mai avansată a consumurilor de agenţi de încălzire şi răcire, agenţii de încălzire, în special, fiind foarte scumpi. În ultimii ani au fost efectuate numeroase studii cu privire la sinteza şi optimizarea sistemelor de schimbătoare de căldură, cu aplicaţii concrete ale rezultatelor obţinute în proiectarea noilor instalaţii tehnologice [2-7]. Cele mai recente studii se referă, în special, la restructurarea (retehnologizarea) sistemelor de schimbătoare de căldură existente în instalaţiile tehnologice, la care, prin investiţii relativ reduse, să se realizeze economii importante, provenite din reducerea consumurilor de agenţi de încălzire [8, 9].

În cele ce urmează, pe baza unui caz concret simplu, se analizează problema retehnologizării sistemelor de schimbătoare de căldură, astfel încât metodica prezentată să poată fi uşor aplicată şi în diverse alte cazuri practice. Cazul concret discutat a fost analizat parţial şi de alţi autori şi este reluat aici în scopul dezvoltării analizei respective. Se vor utiliza costurile specifice în dolari SUA folosite de autorii amintiţi. [8, 9].

Prof. dr. ing. DUMITRU DOBRINESCU, Universitatea Ploieşti, Facultatea de Inginerie Chimică şi Petrochimică

**Sistemul existent practic**

În figura 1, printr-o schemă cu fluxuri paralele, este redat sistemul de schimbătoare de căldură existent practic, care trebuie analizat și retehnologizat. Această schemă conține două fluxuri de lichide calde, care părăsesc instalația tehnologică și care trebuie răcite și două fluxuri de lichide reci, care alimentează instalația tehnologică și care trebuie încălzite. Pentru toate aceste 4 fluxuri sunt date capacitățile calorice în W/°C (produsul dintre debitul masic și căldura specifică medie), precum și temperaturile inițiale și finale. Simplu, răcirea fluidelor calde s-ar putea face cu apă, care se încălzește de la 20 până la 40°C, iar încălzirea fluidelor reci s-ar putea realiza prin condensarea izotermică de abur la 177°C. Desigur că o schemă, care ar conține numai încălzitoare cu abur și răcitoare cu apă, ar fi foarte neeconomică. Schema existentă practic conține 3 schimbătoare regeneratoare de căldură (1, 2, 3,), reprezentate pe ambele fluxuri, în care se schimbă căldură între fluidele calde și cele reci, și în plus un singur răcitor suplimentar cu apă ($RA_1$) și un singur încălzitor suplimentar cu abur ($IA_2$). În schemă sunt trecute și temperaturile intermediare ale tuturor fluidelor. În mod categoric această schemă este mult mai economică decât situația în care nu s-ar face schimb regenerativ de căldură.

În analiza efectuată se admite că toate aparatele de schimb de căldură funcționează în contracurent, că la răcitoare și încălzitoare coeficientul global de transfer de căldură are valoarea $k = 400$ W/m$^2$ °C și că la regeneratoarele de căldură $k = 350$ W/m$^2$ °C. Costul unui aparat de schimb de căldură montat se stabilește cu relația [8, 9]:

$$C = 1300 \cdot A^{0.6} \$$$

în care A reprezintă aria de transfer de căldură în m$^2$.

În tabelul 1 sunt redați principalii parametri ai aparatelor de schimb de căldură din figura 1, care sunt necesari în calcule. Se exemplifică în continuare modul de stabilire a acestora, pentru schimbătorul 3.

Fluxul termic schimbat:

$$Q = 15000\,(90\text{-}30) = 20000\,(65\text{-}20) = 0{,}9 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Diferența medie de temperatură:

30 ◄——— 90

20 ———► 65

$\overline{\Delta t_{cr} = 10}$ $\overline{\Delta t_{cc} = 25}$

$$\Delta t = \frac{25-10}{ln\frac{25}{10}} = 16,37^0C$$

Aria de transfer de căldură:

$$A = \frac{Q}{k \cdot \Delta t} = \frac{0,9 \cdot 10^6}{350 \cdot 16,37} = 157,08 \text{m}^2$$

Costul schimbătorului:

$$C = 1300 \cdot 157{,}08^{0.6} = 27016 \$$$

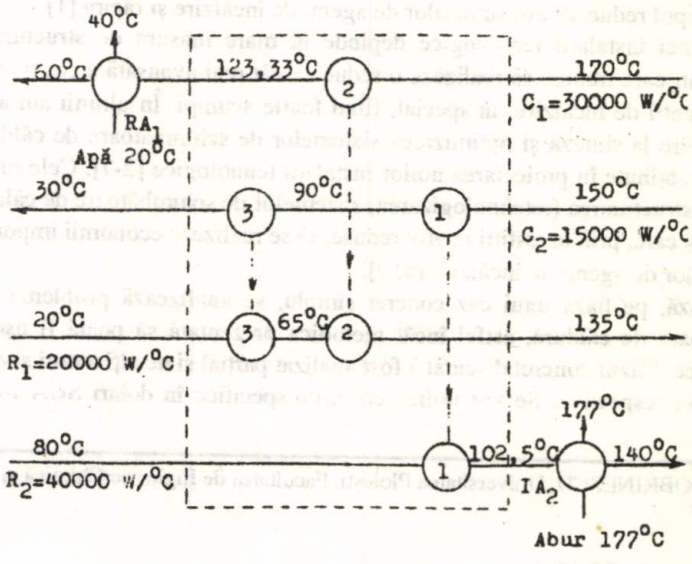



Fig. 1.

**Tabelul 1**

PRINCIPALII PARAMETRI AI APARATELOR

| Aparat | $Q$, W | $\Delta t_{cr}$, $^0$C | $\Delta t_{cc}$, $^0$C | $\Delta t$, $^0$C | $k$, W/m$^2$ $^0$C | $A$, m$^2$ | $C$, dolari |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sistemul din figura 1 | | | | | | | |
| $RA_1$ | $1,9 \cdot 10^6$ | 60-20 = 40 | 123,33-40 = 83,33 | 59,04 | 400 | 80,45 | 18083 |
| 1 | $0,9 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 150-102,5 = 47,5 | 24,07 | 350 | 106,83 | 21437 |
| 2 | $1,4 \cdot 10^6$ | 123,33-65 = 58,33 | 170-135 = 35 | 45,68 | 350 | 87,57 | 19026 |
| 3 | $0,9 \cdot 10^6$ | 30-20 = 10 | 90-65 = 25 | 16,37 | 350 | 157,08 | 27016 |
| $IA_2$ | $1,5 \cdot 10^6$ | 177-102,5 = 74,5 | 177-140 = 37 | 53,58 | 400 | 69,99 | 16633 |
| Sistemul din figura 2 | | | | | | | |
| $RA_1$ | $0,1 \cdot 10^6$ | 60-20 = 40 | 63,33-40 = 23,33 | 30,92 | 400 | 8,09 | 4557 |
| $RA_2$ | $0,5 \cdot 10^6$ | 30-20 = 10 | 63,33-40 = 23,33 | 15,74 | 400 | 79,42 | 17943 |
| 1 | $0,2 \cdot 10^6$ | 150-125 = 25 | 170-135 = 35 | 29,72 | 350 | 19,23 | 7662 |
| 2 | $0,4 \cdot 10^6$ | 150-125 = 25 | 170-135 = 35 | 29,72 | 350 | 38,45 | 11611 |
| 3 | $0,9 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 150-125 = 25 | 16,37 | 350 | 157,08 | 27016 |
| 4 | $1,8 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 150-125 = 25 | 16,37 | 350 | 314,16 | 40948 |
| 5 | $0,8 \cdot 10^6$ | 63,33-20 = 43,33 | 90-80 = 10 | 22,73 | 350 | 100,56 | 20673 |
| 6 | $0,4 \cdot 10^6$ | 63,33-20 = 43,33 | 90-80 = 10 | 22,73 | 350 | 50,28 | 13639 |
| $IA_2$ | $0,2 \cdot 10^6$ | 177-135 = 42 | 177-140 = 37 | 39,45 | 400 | 12,67 | 5965 |
| Sistemul din figura 3 | | | | | | | |
| $RA_2$" | $0,6 \cdot 10^6$ | 30-20 = 10 | 90-40 = 50 | 24,85 | 400 | 60,36 | 15219 |
| 1 | $0,9 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 150-125 = 25 | 16,37 | 350 | 157,08 | 27016 |
| 2 | $0,3 \cdot 10^6$ | 30-20 = 10 | 90-80 = 10 | 10,00 | 350 | 85,71 | 18783 |
| 3 | $2,4 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 170-140 = 30 | 18,20 | 350 | 376,77 | 45666 |
| 4 | $0,9 \cdot 10^6$ | 60-20 = 40 | 90-80 = 10 | 21,64 | 350 | 118,83 | 22851 |
| $IA_1$ | $0,2 \cdot 10^6$ | 177-125 = 52 | 177-135 = 42 | 46,82 | 400 | 10,68 | 5384 |
| Sistemul din figura 4 | | | | | | | |
| $RA_2$ | $0,6 \cdot 10^6$ | 30-20 = 10 | 70-40 = 30 | 18,20 | 400 | 82,42 | 18347 |
| 1 | $2,4 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 170-140 = 30 | 18,20 | 350 | 376,77 | 45666 |
| 2 | $0,9 \cdot 10^6$ | 90-80 = 10 | 150-125 = 25 | 16,37 | 350 | 157,08 | 27016 |
| 3 | $0,9 \cdot 10^6$ | 60-35 = 25 | 90-80 = 10 | 16,37 | 350 | 157,08 | 27016 |
| 4 | $0,3 \cdot 10^6$ | 70-20 = 50 | 90-35 = 55 | 52,46 | 350 | 16,34 | 6949 |
| $IA_1$ | $0,2 \cdot 10^6$ | 177-125 = 52 | 177-135 = 42 | 46,82 | 400 | 10,68 | 5384 |

**Tabelul 2**

COMPARAȚIE TEHNICO-ECONOMICĂ A SISTEMELOR ANALIZATE

| Sistemul din figură | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Număr aparate de schimb de căldură | 5 | 9 | 6 | 6 |
| Arie totală de transfer, $m^2$ | 501,92 | 779,94 | 809,43 | 800,37 |
| Investiții totale, $ | 102195 | 150014 | 134919 | 130378 |
| Flux termic regenerat, W | $3,2 \cdot 10^6$ | $4,5 \cdot 10^6$ | $4,5 \cdot 10^6$ | $4,5 \cdot 10^6$ |
| Flux termic primit în încălzitoare, W | $1,5 \cdot 10^6$ | $0,2 \cdot 10^6$ | $0,2 \cdot 10^6$ | $0,2 \cdot 10^6$ |
| Flux termic cedat în răcitoare, W | $1,9 \cdot 10^6$ | $0,6 \cdot 10^6$ | $0,6 \cdot 10^6$ | $0,6 \cdot 10^6$ |
| Cheltuieli anuale cu aburul, $/an | 120000 | 16000 | 16000 | 16000 |
| Cheltuieli anuale cu apa, $/an | 38000 | 12000 | 12000 | 12000 |
| Cheltuieli anuale cu utilitățile, $/an | 158000 | 28000 | 28000 | 28000 |
| Cheltuieli anuale cu amortizarea, $/an | 34065 | 50005 | 44973 | 43459 |
| Cheltuieli anuale totale, $/an | 192065 | 78005 | 72973 | 71459 |

Din tabelul 1 se constată că în schema existentă practic diferența de temperatură locală minimă utilizată, la capătul rece sau la capătul cald al aparatului, este de 10 °C.

Pentru a se compara economicitatea sistemului de schimb de căldură existent, cu alte sisteme, care vor fi prezentate în continuare, se admit drept criteriu de optimizare cheltuielile totale anuale, compuse din cheltuielile anuale cu amortizarea aparatelor și cheltuielile anuale cu consumurile de utilități (abur și apă).

În tabelul 2 este prezentată comparația tehnico-economică a sistemului existent cu alte trei sisteme propuse. Ca exemplu de completare a acestui tabel, se prezintă în cele ce urmează calculele referitoare la sistemul existent din figura 1.

Aria totală de transfer de căldură:

$$A_{tot} = A_{RA_1} + A_1 + A_2 + A_3 + A_{IA_2} = 501,92 \text{ m}^2$$

Investițiile totale cu aparatele de schimb de căldură:

$$I_{tot} = C_{RA_1} + C_{(1)} + C_{(2)} + C_{(3)} + C_{IA_2} = 102195 \text{ \$}$$

Fluxul termic regenerat:

$$Q_{reg} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 3,21 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Fluxul termic primit în încălzitoare, de la abur:

$$Q_{abur} = C_{IA_2} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Fluxul termic cedat în răcitoare, către apă:

$$Q_{apă} = Q_{RA_1} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ W}$$

Cheltuielile anuale cu aburul [8,9]:

$$C_{abur} = 0,08 \cdot Q_{abur} = 0,08 \cdot 1,5 \cdot 10^6 = 120000 \text{ \$/an}$$

Cheltuielile anuale cu apa [8, 9]:

$$C_{apă} = 0,02 \cdot Q_{apă} = 0,02 \cdot 1,9 \cdot 10^6 = 38000 \text{ \$/an}$$

Cheltuielile anuale cu utilitățile:

$$C_{util} = 120000 + 38000 = 158000 \text{ \$/an}$$

Cheltuielile anuale cu amortizarea aparatelor, pentru un timp de recuperare a investițiilor de 3 ani [8, 9]:

$$C_{amort} = 102195:3 = 34065 \text{ \$/an}$$

Cheltuielile anuale totale:

$$C_{tot} = 158000 + 34065 = 192065 \text{ \$/an}$$

Fără a se da amănunte, se semnalează faptul că, în cazul în care nu s-ar realiza deloc regenerare de căldură, cheltuielile anuale totale ar fi de 504450 $/an.

**Sistemul cu arie de transfer minimă**

Acest sistem, redat în figura 2, se stabileşte logic, după o metodică prezentată într-un articol anterior [10]. Se construiesc curba compusă a fluidelor calde şi curba compusă a fluidelor reci şi apoi se translează a doua curbă până la obţinerea unei diferenţe minime locale de temperatură de 10°C. În această schemă de sistem, ca şi în celelalte care urmează, se impun aparate în contracurent şi $\Delta t$ minim local egal cu 10°C (pinch), la fel ca în schema existentă practic. Pe baza diagramei construite se stabilesc $Q_{reg}$, $Q_{abur}$ şi $Q_{apă}$ şi rezultă logic schema sistemului din figura 2, care respectă schimbul de căldură în contracurent, atât global cât şi pe aparate. Este de accentuat faptul că $Q_{reg}$ este maxim posibil, pentru $\Delta t$ minim impus (cu scăderea lui $\Delta t$ minim $Q_{reg}$ creşte, iar $Q_{abur}$ şi $Q_{apă}$ scad). De asemenea, pentru $\Delta t$ minim impus, aria globală de transfer de căldură a tuturor aparatelor de schimb de căldură din figura 2 este minimă. Se va constata că acest sistem este mult mai economic decât cel existent practic, dar i se poate reproşa faptul că necesită un număr mai mare de aparate şi că în două locuri sunt necesare divizări de fluxuri de fluide ($C_1$ şi $R_1$), care desigur trebuie să fie reglate. Se ştie că, pentru o arie de transfer totală dată, costul global al aparatelor creşte cu creşterea numărului acestora (de exemplu, un aparat de 400 $m^2$ costă 47335 $, iar două aparate de câte 200 $m^2$ costă 62458 $). În plus, la aceeaşi arie de transfer totală şi la acelaşi număr de aparate, costul depinde şi de modul în care este repartizată aria de transfer pe aparate (de exemplu, două aparate de câte 200 $m^2$ costă 62458 $, iar un aparat de 300 $m^2$ plus un aparat de 100 $m^2$ costă 60434 $).

În schema din figura 2 se constată prezenţa a două răcitoare cu apă, a şase schimbătoare regeneratoare de căldură şi a unui încălzitor cu abur, precum şi a tuturor temperaturilor intermediare ale fluidelor şi a modului în care se divizează fluxurile de fluide. Fără a se mai exemplifica modul de calcul, se poate preciza că prin bilanţuri şi relaţii simple se ajunge uşor la stabilirea necunoscutelor iniţiale din schemă.

În tabelul 1 sunt prezentaţi principalii parametri ai aparatelor sistemului din figura 2, necesari în calcule (se poate remarca prezenţa lui $\Delta t$ minim = 10°C), iar în tabelul 2 rezultatele calculului economic pentru acest sistem. Se constată că, în raport cu sistemul existent practic, cheltuielile anuale totale se reduc de la 192065 până la 78005 $/an, în special prin reducerea cheltuielilor anuale cu agentul de încălzire.

Sisitemul din figura 2 stabilit în cadrul acestui articol, pentru aparate în contracurent şi $\Delta t$ minim egal cu 10°C, se caracterizează prin $Q_{reg}$ maxim şi arie totală de transfer minimă, în condiţiile respective. Aceasta nu înseamnă că sistemul respectiv este şi cel mai economic pentru condiţiile impuse. Ca o dovadă în acest sens se poate da un exemplu simplu. Pentru schimbătoarele 1 şi 2 (fig. 2) să se menţină constante fluxurile termice şi să se varieze repartizarea pe subfluxuri a fluxului de fluid $C_1$. În acest caz, subfluxurile $C'_1$ şi $C''_1$ nu mai au la evacuare aceeaşi temperatură de 150°C (această temperatură se stabileşte după amestecarea lor), şi se schimbă $\Delta t$ mediu, aria de transfer şi costul schimbătoarelor 1 şi 2. Aria globală a acestora creşte, dar costul lor global poate să scadă. Pentru cazul cu ambele evacuări la 150°C, $A_1 + A_2 = 57,68$ $m^2$ şi $C_{(1)} + C_{(2)} = 19273$ $, iar în cazul în care pentru $C'_1$ t = 152°C (pentru $C''_1$ corespunde t = 148,82°C) rezultă $A_1 + A_2 = 57,87$ m2 şi $C_{(1)} + C_{(2)} = 19265$ $. Această a doua variantă este deci mai economică decât prima variantă, cu aria minimă de transfer.

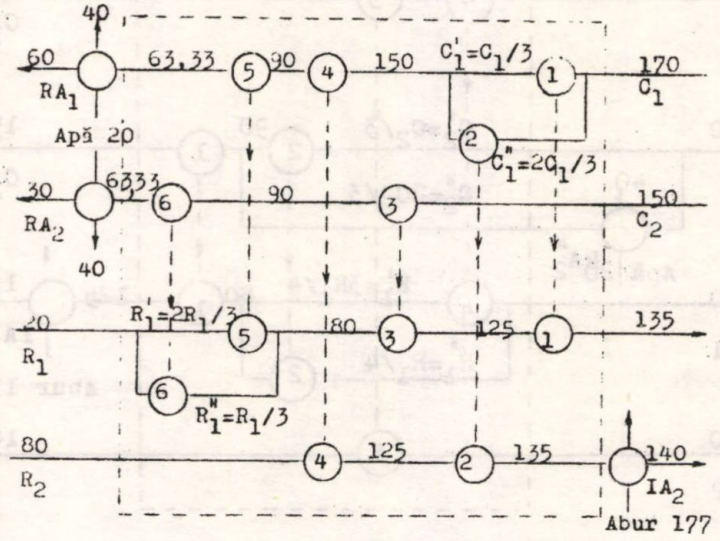



Fig. 2

**Un sistem cu şase aparate şi divizări de fluxuri**

Foarte recent, mai mulţi autori au căutat soluţii şi mai economice pentru sistemul practic analizat. Dintre numeroasele sinteze de sistem posibile, realizabile cu sau fără programe de calculator, care să analizeze multiple posibilităţi existente, în figura 3 se prezintă sistemul propus de Ciric şi Floudas [8]. Acest sistem, ca şi cel anterior, utilizează aparate în contracurent, o diferenţă de temperatură locală minimă de 10°C şi împărţirea unor fluxuri de fluide în câte două subfluxuri. Pe schemă sunt trecute toate temperaturile intermediare şi modul de divizare a fluxurilor de fluide, iar cu ajutorul acestora au fost efectuate toate calculele necesare, completându-se tabelul 1 şi 2.

Se remarcă faptul că sistemul din figura 3, în raport cu sistemul din figura 2, conţine 6 în loc de 9 aparate de schimb de căldură, dar cu o arie totală de transfer de căldură mai mare (809,43 faţă de 779,94 $m^2$), pentru acelaşi flux termic regenerat. Se constată în final că, prin reducerea cheltuielilor anuale cu amortizarea, cheltuielile anuale totale sunt mai mici pentru sistemul din figura 3, în raport cu cel din figura 2 (72973 faţă de 78005 $/an).

**Un sistem cu şase aparate fără divizări de fluxuri**

Sistemul anterior din figura 3 ca şi sistemul din figura 4 care urmează, spre deosebire de sistemul din figura 2, nu are o deducere logică directă, ci sunt rezultatul unor încercări succesive, bazate desigur pe o experienţă în domeniu. Pentru sistemul care urmează, stabilizarea schemei se poate face prin metoda pseudopinch, care a fost discutată în cadrul unui articol anterior [11].

Sistemul din figura 4 este o îmbunătăţire a sistemului propus de Yee şi Grossmann [9], modificările constând în deplasarea răcitorului de pe $C_1$ pe $C_2$, rearanjarea unor temperaturi intermediare şi respectarea condiţiei impuse cu privire la $\Delta t$ minim. Acest sistem utilizează aparate de schimb de căldură în contracurent şi o diferenţă de temperatură locală minimă de 10°C şi realizează acelaşi flux termic regenerat ca şi cele două sisteme anterioare. El se caracterizează prin faptul că necesită şase aparate de schimb de căldură şi că, spre deosebire de sistemul din figura 3, nu conţine divizări de fluxuri de fluide.

Din tabelul 1 şi 2, în care sunt redate rezultatele calculelor efectuate, se constată că sistemul ultim din figura 4 are o arie totală de transfer intermediară între cele corespunzătoare sistemelor din figura 2 şi 3 şi că cheltuielile anuale totale sunt minime. Pe lângă acest principal avantaj (sistem optim economic), sistemul din figura 4, neavând divizări de fluxuri de fluide, este şi mai simplu şi nu necesită sisteme de reglare a debitelor unor subfluxuri. Desigur că este recomandabil ca sistemul existent practic din figura 1 să fie înlocuit cu sistemul optim economic din figura 4, la care cheltuielile anuale totale sunt mult mai mici (71459 faţă de 192065 $/an), pentru acelaşi $\Delta t$ minim utilizat. Desigur că un astfel de studiu de optimizare ar putea fi continuat, în sensul stabilirii pentru schema finală a valorii lui $\Delta t$ minim la care sistemul este optim economic. În mai multe articole anterioare a fost discutată această problemă, ajungându-se la concluzia că $\Delta t$ minim optim este în general de ordinul câtorva °C [10, 11, 12].

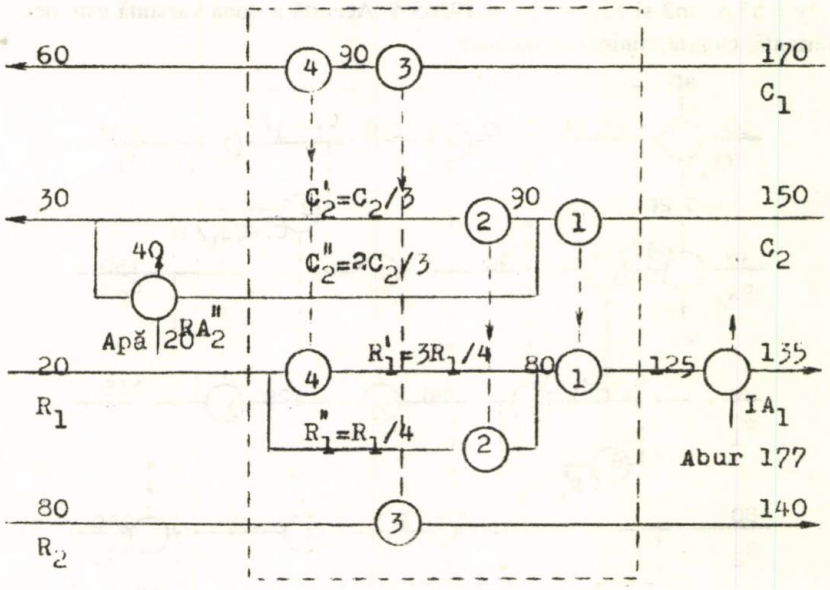



Fig. 3

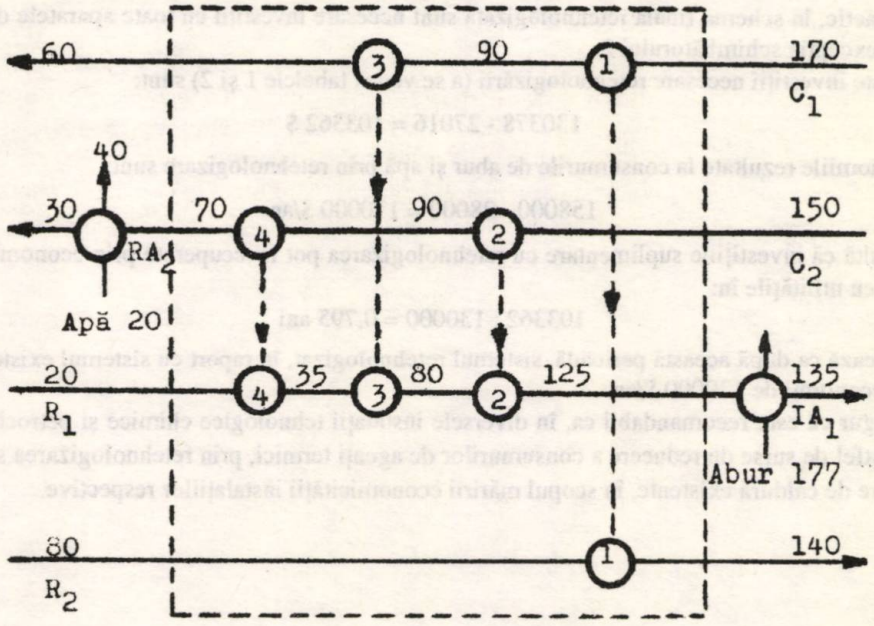



Fig. 4

**Concluzii**

În cazul sintetizării şi optimizării unui sistem de schimbătoare de căldură, criteriul de optimizare utilizat frecvent constă în cheltuielile totale anuale, care se compun din cheltuielile anuale cu amortizarea aparatelor de transfer de căldură, cheltuielile anuale cu agenţii de încălzire şi răcire şi eventual cheltuielile anuale cu consumurile de energie pentru pomparea fluidelor, în scopul compensării căderilor de presiune ale fluidelor în sistemul de schimb de căldură. Aceste ultime cheltuieli au în general variaţii neglijabile şi în plus ele nu pot fi stabilite corect decât după dimensionarea detaliată a tuturor aparatelor de schimbătoare de căldură şi a conductelor de legătură corespunzătoare.

Nu se poate preciza schema constructiv-funcţională optimă absolută a unui sistem de schimb de căldură, pentru că în sinteza şi optimizarea unui astfel de sistem este necesară impunerea a numeroase condiţii (restricţii) caracteristice, ca de exemplu:

– impunerea de aparate de schimb de căldură în contracurent sau în curent mixt;

– admiterea anumitor valori ale coeficienţilor globali de transfer de căldură, pentru diversele schimbătoare de căldură;

– alegerea unui timp de recuperare a investiţiilor mai mare sau mai mic;

– alegerea relaţiilor de calcul, dintre mai multe variante existente, pentru stabilirea cheltuielilor componente ale criteriului de optimizare;

– neglijarea sau luarea în consideraţie (prin aproximare) a consumului de energie pentru compensarea pierderilor de presiune ale fluidelor;

– limitarea sau nelimitarea diferenţei locale minime de temperatură dintre fluide;

– admiterea sau neadmiterea divizării unor fluxuri de fluide în mai multe subfluxuri;

– admiterea sau neadmiterea schimbului de căldură prin amestecare a subfluxurilor, la reunirea acestora etc.

În practica sintezei şi optimizării sistemelor de schimbătoare de căldură, optimul economic stabilit este relativ, el depinzând de condiţiile (restricţiile) impuse. În analiza sistemelor prezentate anterior, s-au precizat permanent condiţiile impuse.

În cele ce urmează se trag concluziile necesare cu privire la tema tratată şi anume restructurarea (retehnologizarea) unui sistem de schimbătoare de căldură existent practic.

Urmărindu-se înlocuirea schemei existente practic (fig. 1) cu schema optimă stabilită (fig. 4), pe baza datelor din tabelul 1 se constată că numai aparatul 3 din figura 1 poate fi utilizat direct ca aparat 2 în schema din figura 4, condiţiile de lucru fiind asemănătoare. Admiţându-se cazul cel mai defavorabil, în care nu se încearcă o revalorificare măcar parţială a celorlalte schimbătoare de căldură din schema

existentă practic, în schema finală retehnologizată sunt necesare investiții cu toate aparatele de schimb de căldură, cu excepția schimbătorului 2.

Aceste investiții necesare retehnologizării (a se vedea tabelele 1 și 2) sunt:

$$130378 - 27016 = 103362 \$$$

Economiile rezultate la consumurile de abur și apă prin retehnologizare sunt:

$$158000 - 28000 = 130000 \$/an$$

Rezultă că investițiile suplimentare cu retehnologizarea pot fi recuperate prin economiile făcute la cheltuielile cu utilitățile în:

$$103362 : 130000 = 0,795 \text{ ani}$$

Urmează ca după această perioadă, sistemul retehnologizat, în raport cu sistemul existent inițial, să lucreze cu economii de 130000 $/an.

Desigur că este recomandabil ca, în diversele instalații tehnologice chimice și petrochimice, să se depisteze astfel de surse de reducere a consumurilor de agenți termici, prin retehnologizarea sistemelor de schimbătoare de căldură existente, în scopul măririi economicității instalațiilor respective.

## Bibliografie


1. DOBRINESCU, D., NICOARĂ, A. și PĂTRAȘCU, C., Regenerarea și recuperarea de căldură în instalațiile tehnologice Energetica, nr. 3, 1986, p. 97
2. GUNDERSEN, T. și NAESS, L., Comp. and Chem. Eng., nr. 12, 1988, p. 503
3. LINNHOFF, B. ș.a., Chem. Eng. Progr., nr. 6, 1988, p. 51
4. LINNHOFF, B. și AHMAD, S., Comp. and Chem. Eng., nr. 7, 1990, p. 729
5. ROSSITER, A. P. ș. a., Hydr. Proc., nr. 1, 1991, p. 63
6. WOOD, R. M. ș. a., Chem. Eng. Progr., nr. 9, 1991, p. 38
7. YOURUN, L. și MOTARD, R. L., Ind. Eng. Chem. Fundam., nr. 4, 1986, p. 577
8. CIRIC, A. R. și FLOUDAS, C. A., Ind. Eng. Chem. Res., nr. 2, 1990, p. 239
9. YEE, T. F. și GROSSMANN, I. E., Ing. Eng. Chem. Res., nr. 1, 1991, p. 146
10. DOBRINESCU, D., SOMOGHI, V. și IOAN, V., Noțiunea de „pinch" în sistemele de transfer de căldură; Energetica,sub tipar
11. DOBRINESCU, D., SOMOGHI, V. și IOAN, V., Metodă de sinteză și optimizare a sistemelor de schimbătoare de căldură; Energetica,sub tipar
12. DOBRINESCU, D., SOMOGHI, V. și IOAN, V., Sinteza sistemelor de schimb regenerativ de căldură prin dublă optimizare; Comunicări științifice, vol. 1, Conferința Națională de Termotehnică III, Ed. Tehnică, București, 1993, p. 231


Intrat în redacție 18.X.1993

MARIANA SURMEIAN
D. GEORGESCU
VASILE V. COŞOFREŢ

# Determinarea simultană a paracetamolului şi cafeinei prin spectrofotometrie de absorbţie UV-derivată

## Studiu comparativ a două metode de derivare

C.Z.: 535. 243

*The UV-derivative spectrophotometric method was used for the simultaneous determination of paracetamol (PA) and caffeine (CAF).*
*The first and second derivative spectra were obtained with a TURBO-PASCAL computer program and SPECORD M-42 (Carl-Zeiss Jena) respectively.*
*The quantitative determination of both drugs was made using the „zero-crossing" technique, in the range of concentration: 10-40 μg/ml for PA and 1.0-3.0 μg/ml for CAF.*
*The method was applied for the simultaneous determination of the two drugs from CODAMIN P-tablets.*

Aplicarea spectrofotometriei derivate în analiza farmaceutică [1] a făcut posibilă analiza calitativă şi cantitativă a amestecurilor de principii active, ce prezintă o largă suprapunere a benzilor de absorbţie în UV. Acesta include determinarea principiilor active în amestecuri multicomponente [2-5], în prezenţa produşilor de degradare [6-8], sau/şi a interferenţelor datorate matricelor de condiţionare [9-10].

Un spectru derivat reprezintă derivata absorbanţei, $A$, a spectrului direct, în funcţie de lungimea de undă. Astfel derivatele de gradul 1, 2, sau grad superior ale unui spectru reprezentat prin funcţia:

$$A = f(\lambda) \tag{1}$$

se pot scrie:

$$d^n A / d\lambda^n = f^n(\lambda) \tag{2}$$

Dacă legea Beer-Lambert este respectată în cazul spectrului direct la lungimea de undă $\lambda$, corespunzător, derivata de gradul $n$ a amplitudinii devine linear dependentă de concentraţie [11].

Pentru obţinerea spectrelor derivate sunt folosite mai multe tehnici experimentale, care au la bază metode optice, electronice, sau matematice [12].

În această lucrare este prezentată posibilitatea determinării simultane a unui amestec binar de componente, care prezintă suprapunere a benzilor de absorbţie UV, cu ajutorul spectrofotometriei de absorbţie UV-derivată de gradul unu ($SD_1$), utilizând derivarea matematică şi spectrofotometria de absorbţie derivată de gradul doi ($SD_2$), utilizând derivarea electronică a spectrului direct.

S-a utilizat amestecul paracetamol-cafeină, prezentat în numeroase formule galenice cu acţiune analgezică-antipiretică, studiat deja în literatura de specialitate prin $SD_1$ [13].

### Obţinerea spectrelor derivate de gradul unu

Programul matematic, în limbaj TURBO-PASCAL, permite achiziţionarea spectrelor de absorbţie experimentale şi derivarea lor numerică. Datele de intrare ale programului sunt valorile absorbanţei în puncte echidistante:

$$A_j = f(\lambda_j) \tag{3}$$

Chim. MARIANA SURMEIAN, farm. D. GEORGESCU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice Bucureşti.

unde:

$\lambda_i = \lambda_0 + kh$ ; $\lambda_0 = 200$ nm; $h = 2{,}0$ nm; $k = 0{,}1, \ldots\ldots\ldots, n$

domeniul spectral fiind de 200-280 nm.

Pentru eliminarea erorii de estimare, asociată cu citirea „punct cu punct" a spectrului experimental, s-a realizat, în prealabil, netezirea valorilor experimentale cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Funcția de netezire este de forma:

$$f(x) = a_0 f_0(x) + a_1 f_1(x) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + a_m f_m(x) \quad (4)$$

în cazul setului de date $A_i = f(\lambda_i)$, unde $i = 0,1, \ldots\ldots\ldots, n$, iar parametrii de la $a_0$ la $a_m$ intră în relație în mod linear. În aceste condiții, funcția devine F(x) - funcție lineară. În cazul în care $f_k(x)$ este $x^k$, funcția F(x) devine polinom de gradul m de forma:

$$P_m(x) = a_0 + a_1 x + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + a_m x^k \quad (5)$$

Programul oferă posibilitatea netezirii datelor experimentale cu un polinom până la gradul 21. Valorile obținute în urma netezirii se derivează numeric astfel:

$$A_i^n = f^n(\lambda_i) - P_m^n(x) \quad (6)$$

## Partea experimentală

*Reactivi*

S-au folosit Paracetamol (Sintofarm) și Cafeina (Hoechst) în soluții de alcool metilic : apă = 1 : 9 (v/v); paracetamol soluție stoc - 1,0 mg/ml; cafeină soluție stoc - 0,0625 mg/ml. Alegerea concentrațiilor soluțiilor stoc, s-a făcut ținând cont de raportul PA și CAF în produsul CODAMIN-P-comprimate ICCF.

*Aparatură*

Spectrele de absorbție UV-directe, obținute cu un spectrofotometru Pye Unicam SP 1800, au fost preluate manual și prelucrate matematic ($SD_1$) cu ajutorul unui calculator IBM-PC XT286.

Spectrele derivate de gradul doi au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M-42 Carl Zeiss Jena. Parametrii de măsurare au fost: SSW = 2 nm, t(INT) = 0,5 s, domeniul de înregistrare 200-300 nm.

*Prepararea soluțiilor etalon*

Din soluțiile stoc se prepară în baloane cotate de 100 ml, următoarele soluții standard:

- 20 μg/ml PA cu cantități crescătoare de CAF, de la 1,0 la 3,0 μg/ml și, respectiv - 1,2 μh/ml CAF cu cantități crescătoare de PA de la 10 la 40 μg/ml.

*Prepararea soluțiilor probă*

Se cântărește o cantitate de pulbere de comprimate echivalentă cu 100 mg PA și 6 mg CAF și se transferă la balon cotat de 100 ml cu soluție alcool metilic-apă (1:9, v/v). Se agită puternic câteva minute, se filtrează, iar 4,0 ml filtrat se diluează la 100 ml cu solventul de mai sus.

*Efectuarea determinării*

- $SD_1$ - Se citesc „punct cu punct" ($\Delta\lambda = 2$ nm), spectrele de absorbție directe ale soluțiilor etalon și probă. Se calculează cu ajutorul programului de derivare numerică, spectrele derivate de gradul unu în domeniul 200-280 nm (Polinom de gradul 21).
- $SD_2$ - Se înregistrează spectrele de absorbție derivate de gradul doi ale soluțiilor etalon și probă.

Valorile corespunzătoare punctelor de zero-crossing ($\lambda_0$) s-au calculat folosind relația:

$$\lambda_0 = \frac{2d^n A / d\lambda_1^n}{\dfrac{d^n A}{d\lambda_1^n} + \dfrac{d^n A}{d\lambda_2^n}} + \lambda_1 \quad (7)$$

unde:

$\lambda_1 = 272{,}0$ nm; $\lambda_2 = 274{,}0$ nm pentru paracetamol $SD_1$

$\lambda_1 = 282{,}0$ nm; $\lambda_2 = 284{,}0$ nm pentru cafeina $SD_1$

$\lambda_1$ = 236,0 nm; $\lambda_2$ = 238,0 nm pentru paracetamol $SD_2$
$\lambda_1$ = 280,0 nm; $\lambda_2$ = 282,0 nm pentru cafeina $SD_2$,
n = 1 sau/și 2.

Valoarea amplitudinilor în punctele de zero-crossing s-au calculat cu ajutorul relației:

$$d^n A/d\lambda_0^n = \frac{d^n A}{d\lambda_1^n} + \left(\frac{d^n A}{d\lambda_2^n} - \frac{d^n A}{d\lambda_1^n}\right)\frac{\lambda_0 - \lambda_1}{2} \quad (8)$$

unde:
$\lambda_0$ = lungimea de undă la care $d^n A / d\lambda^n = 0$ pentru amestecurile analizate;
$n$ = 1 sau/și 2.

**Rezultate și discuții**

Determinarea simultană a PA și CAF din amestec utilizând spectrofotometria de absorbție UV-directă, este imposibilă datorită suprapunerii benzilor de absorbție ale acestora, ceea ce necesită o prealabilă separare a lor prin cromatografie pe strat subțire [14]. Utilizând ca solvent alcool metilic : apă distilată = 1 : 9 (v/v), PA prezintă un maxim de absorbție la $\lambda_1$ = 244 nm ($\varepsilon$ = 10000 l $mol^{-1}$ $cm^{-1}$), iar CAF la $\lambda_2$ = 274 nm ($\varepsilon$ = 10500 l $mol^{-1}$ $cm^{-1}$) așa cum este prezentat în figura 1.

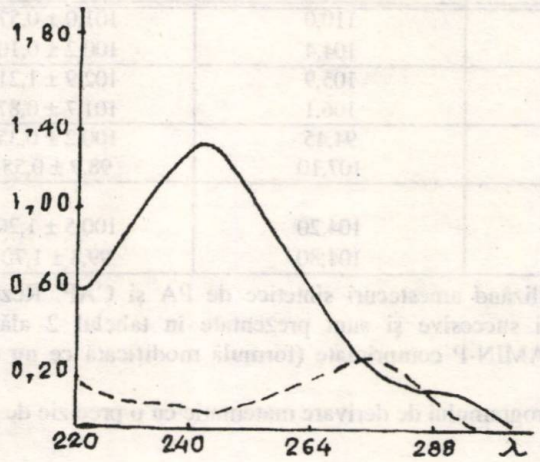



Fig. 1. Spectrele de absorbție în UV ale: ———— paracetamolului (20 μg/ml) și - - - - - - - - cafeinei (1,2 μg/ml)

Pentru a realiza analiza celor două substanțe active în amestec, s-a folosit spectrofotometria de absorbție UV-derivată. În figura 2a sunt prezentate spectrele de absorbție derivate de gradul unu obținute prin derivare matematică, iar în figura 2b spectrele derivate de gradul doi, obținute prin derivare electronică.

Determinarea simultană a PA și CAF din amestec cu ajutorul spectrofotometriei derivate s-a făcut utilizând tehnica „zero-crossing" [1]. Valorile punctelor de zero-crossing, în care au fost făcute măsurătorile, precum și rezultatele obținute prin analiza de regresie lineară a curbelor de etalonare, sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

ANALIZA PRIN REGRESIE LINEARĂ A CURBELOR DE ETALONARE

$Y = a + bX$

| Component | nm | $a \times 10^4$ | $b \times 10^4$ | $X^+_i$, μg/ml | $r^{++}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Paracetamol | | | | | |
| $SD_1$ | 273,3 | - 29,82 | - 9,86 | 6,5 | 0,9981 |
| $SD_2$ | 236,5 | 57,70 | 126,70 | 3,2 | 0,9997 |
| Cafeină | | | | | |
| $SD_1$ | 282,6 | - 4,44 | - 19,08 | 1,4 | 0,9946 |
| $SD_2$ | 280,8 | 3,20 | - 208,80 | 0,1 | 0,9999 |

$^+r$ = coeficientul de corelație; $^{++}X_i$ = limita de determinare ($\bar{P}$ = 95%, $\alpha$ = 5, $\nu$ = 3)

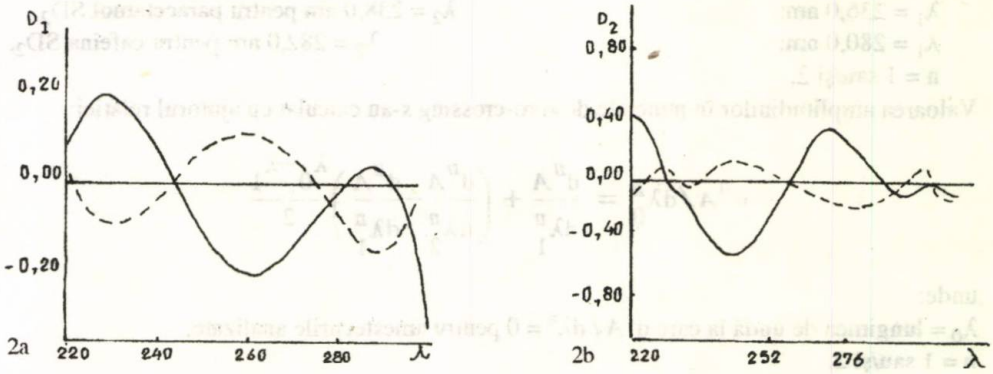



Fig. 2. Spectrele de absorbție UV-derivate ale: ———— paracetamolului și - - - - - - - cafeinei, obținute prin derivare: a) matematică; b) electronică

**Tabelul 2**

ANALIZA AMESTECURILOR PARACETAMOL – CAFEINĂ

| Component | | Teoretic, μg/ml | Găsit (% ± SD) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $SD_1$ | $SD_2$ |
| 1. | Paracetamol | 25,0 | 110,0 | 101,0 ± 0,57 |
| | Cafeina | 1,75 | 104,4 | 100,2 ± 0,10 |
| 2. | Paracetamol | 15,0 | 105,9 | 102,9 ± 1,21 |
| | Cafeina | 2,45 | 106,1 | 101,7 ± 0,87 |
| 3. | Paracetamol | 10,00 | 94,45 | 100,2 ± 0,35 |
| | Cafeină | 2,75 | 107,10 | 98,9 ± 0,55 |
| 4. | CODAMIN-cpr. | | | |
| | Paracetamol 400 mg | 20,00 | 104,20 | 100,5 ± 1,20 |
| | Cafeină 25 mg | 1,25 | 104,80 | 99,8 ± 1,70 |

Precizia metodei a fost determinată utilizând amestecuri sintetice de PA și CAF. Rezultatele obținute reprezintă media a cinci determinări succesive și sunt prezentate în tabelul 2 alături de determinările făcute în cazul produsului CODAMIN-P comprimate (formulă modificată ce nu conține fenacetină).

Se poate observa posibilitatea utilizării programului de derivare matematic cu o precizie de până la ± 10%, iar a celui electronic de până la ± 3%.

## Concluzii

În studiul efectuat pentru determinarea simultană a paracetamolului și cafeinei din amestec, fără o prealabilă separare, s-au folosit două tehnici diferite de derivare și anume: modelul matematic și cel electronic.

Rezultatele experimentale obținute indică simplitatea, rapiditatea, acuratețea, precizia metodelor de derivare propuse, înlăturând interferențele datorate matricei de condiționare a produsului farmaceutic CODAMIN P - comprimate (formulă ICCF).

Diferența existentă între precizia de determinare cu ajutorul modelului matematic comparativ cu cel electronic se datorează erorilor care intervin la prelucrarea manuală a spectrului direct în cel dintâi caz.

## Bibliografie

1. O'HAVER, T.C. și GREEN, G.L., Anal. Chem., **48**, 1976, p. 312
2. PETIOT, J., PRUGNON, P., POSTAIRE, E., LARUE, M., LAURENCON F. și PRADEAU, D., J. Pharm. Biomed. Anal., **8**, 1990, p. 93
3. ELWALILY, A. M., KORANY, M. A., El-ANWAR, F. M. și ZAMEL, S. M., Anal. Lett., **25**, 1992, p. 81
4. El-YAZBI, F. A., KORANY, M. A., ABDINE, N. H. și El-SAYED, M. A., Spectroscop Lett., **24**, 1991, p. 437
5. GARCIA, J. M., JIMENEZ, A. I. și ARIAS, J. J., Anal. Lett., **25**, 1992, p. 1511
6. SUCH, V., TRAVEST, J. și GONZALZO M., Analyt. Chem., **52**, 1980, p. 412
7. MILCH, G. și SZABO, E., Analusis, **16**, 1988, p. 59
8. VETUSCHI, C., RAGNO, G. și MAZEO, P., J. Pharm. Biomed. Anal., **6**, 1988, p. 383
9. FASANMADE, A. A. și FELL, A. F., Analyst, **110**, 1985, p. 1117
10. LEUNG, C. P. și LAW, C. K., Analyst, **114**, 1989, p. 241
11. FELL, A. F. și ALLAN, J. G., Anal. Proc., **18**, 1981, p. 291
12. OWEN, T., Int. Lab., **17**, nr. 8, 1987, p. 58
13. FEYYAZ, O. și NRVIN, A., FABAD ferm. Bilimler. Derg. 1, 1989, p. 1
14. xxx CODAMIN P - comprimate, Standard MICH, nr. 11668/85

Intrat în redacție: 3.VIII.1993

# Scurte comunicări

ION RODICA- MARIANA

# Studiul efectului de fotosensibilizator al tetranaftilporfinaţilor metalelor divalente

Reacţiile de fotooxidare sensibilizată reprezintă un subiect intens studiat, datorită implicaţiilor sale în diverse domenii: chimia organică de sinteză [1], chimia materialelor plastice şi a elastomerilor [2], biologie şi biochimie [3], fotomedicina [4] etc.

Reacţia de fotooxidare sensibilizată se poate desfăşura fie prin "mecanism singlet" [5-10], fie prin mecanism "transfer de electroni"[11], deşi există multe surse de literatură , care pledează pentru simultaneitatea ambelor mecanisme [12].

În această comunicare sunt prezentate rezultatele obţinute din reacţia de fotooxidare sensibilizată a 2-metil-2-butena în prezenţa unor noi tipuri de sensibilizatori: tetranaftilporfirina şi complecşii săi metalici.

**Partea experimentală**

Ca hidrocarbură nesaturată, s-a utilizat pentru experimentări, 2-metil-2-butena, de proveniență Schuchardt, de puritate >95%.

Ca fotosensibilizatori s-au utilizat tetranaftilporfina (TNP), preparată după Adler [13], şi complecşii săi metalici, preparaţi din TNP şi clorurile metalelor : Mg(II), Ni(II), Co(II), Sn(II), Zn(II), Pb(II), Pd(II) [14].

Eficienţa fotosensibilizatorilor a fost evaluată din dinamica absorbţiei oxigenului şi din creşterea concentraţiei de hidroperoxid [15]. Determinarea concentraţiei de hidroperoxid s-a realizat prin metoda iodometrică [16].

Reacţia de fotooxidare s-a desfăşurat într-un reactor de sticlă, plasat la 15 cm de lampa cu vapori de mercur de 250 W de medie presiune[15].

**Rezultate şi discuţii**

În figura 1 este prezentată variaţia concentraţiei de hidroperoxid de 2-metil-2-butenă, în timpul reacţiei de fotooxidare sensibilizată cu diferiţi complecşi metalici ai TNP. Eficienţa de fotosensibilizare a TNP şi a complecşilor săi metalici, este mai bună comparativ cu tetrafenilporfirina (TPP) şi complecşii săi metalici (fig.2) [17].

În concordanţă cu datele de literatură [18] şi cu rezultatele experimentale obţinute se constată că tetranaftilporfinaţii TNP-Cu, TNP-Co, TNP-SnCl, TNP-Pd, care se fotodegradează predominant prin "mecanism singlet", duc la cele mai mari viteze de fotooxidare a 2-metil-2-butenei, iar reacţia de fotooxidare decurge predominant prin intermediul speciei "oxigen singlet". Porfirinele TNP-Mg, TNP-Zn, TNP-Ni, TNP-Pb, TNP-Cd, care se fotodegradează prin "mecanism transfer de electroni"(denumit şi mecanism superoxid), au dus la viteze mai mici de fotooxidare a 2-metil-2-butenei şi, în acest caz, reacţia de fotooxidare implică specii radicalice (radical superoxid, radical hidroxil, radicali peroxo etc). În sprijinul acestor afirmaţii stau experimentele de fotooxidare a 2-metil-2-butenei, efectuate în prezenţa unor captori selectivi de specii active ale oxigenului singlet [19,17].

Chim. RODICA-MARIANA ION, ZECASIN S.A. Bucureşti

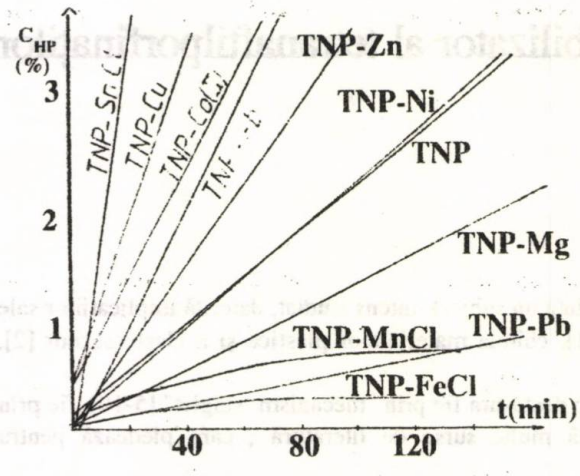



Fig.1. Variația concentrației de hidroperoxid de 2-metil-2-butenă în timpul reacției de fotooxidare sensibilizată cu diferiți tetranaftilporfinați ai metalelor divalente

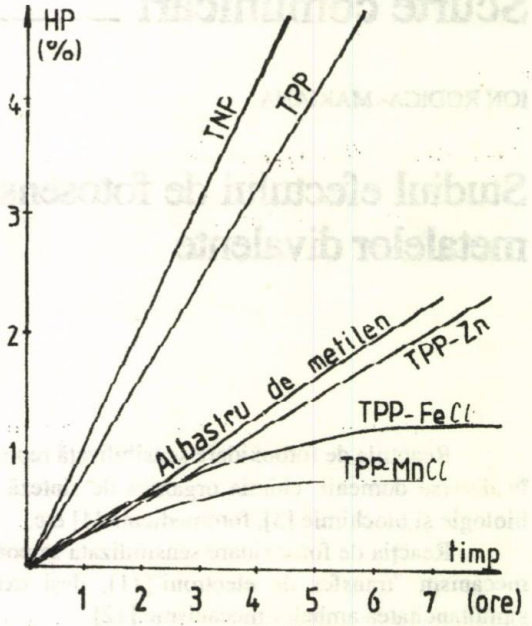



Fig.2. Variația concentrației de hidroperoxid de 2-metil-2-butenă în timpul reacției de fotooxidare sensibilizată cu diferiți tetrafenilporfinați

## Concluzii

Studiile efectuate au evidențiat că TNP și complecșii săi metalici constituie buni agenți de fotosensibilizare pentru reacția de fotooxidare a olefinelor, în comparație cu alți fotosensibilizatori utilizați în acest tip de reacție.

## Bibliografie

1. OLIVEROS,E. și BRAUN,A,M., Bulletin de la direction des etudes et recherches, Serie A, nr.1/2, 1983, p.43
2. BANBY,B. și RABEL, J.F., Singlet oxygen, Reaction with Organic Compounds and Polymers, Wiley, New York, 1978
3. ROSENTHAL, I., Photochem. Photobiol., **24**, 1976, p.641
4. GAL,D., MOGER,G., LUKACS,P., SHULIKOVSKAYA,T., SIJMEGI,L., VIDOCZ,T. și ZEMZAM,S., The 33-th IUPAC Congress, Budapesta, 1991
5. WASSERMANN,H.H. și IVES,J.L., Tetrahedron, **37**, 1981, p.1825
6. KAUTSKY,H. și BRUJIN,H., Naturw, **19**, 1931, p.1043
7. KAUTSKY,H., Trans.Farad.Soc., **35**, 1939, p.216
8. FOOTE,C.S., Mechanism of photooxidation, Wiley, New York., 1978
9. GORMAN,A.A. și RODGERS,M.A.J.,Chem.Soc.Rev.,**10**,1981, p.205
10. KEARNS, D.R., Chem.Rev., **71**, 1971, p.395
11. COX,G.S. și WHITTEN,D.G., Chem.Phys.Letters, **67**, 1980, p.511
12. OLIVEROS,E., MAURETTE,M.T. și BRAUN,A.M., "Etats Excites et Especes Radicalaire Derivees de l'oxygene", J.Beloni, Ed.EDF, Paris, 1983
13. ADLER,A.D., J.Org.Chem., **32**, 1967, p.476
14. ROHBOCH,K., Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 1972, p. 1073
15. TEODORESCU,L., ION,R.M și BĂDICA, D. Rev.Chim., **2**, 1988, p.132
16. SIGGIA,S. și GORDON-HANNA,J., Quantitative Organic Analysis, John Willey, New York, 1978
17. TEODORESCU,L. și ION, R.M., Rev.Chim., **4**, 1990, p. 312
18. GASYUA,Z. și STILLMAN, Inorg.Chem., **29**, 1990, p.5101
19. CHAHIDI-DOUSTANI,C., These de docteur, Paris, 1985

Intrat în redacție: 30 I 1991

**Fosile biochimice XII**

Edificarea unui anumit metabolism, a cărui formă finală se poate constata în prezent, decurge prin încercări (unele abandonate, unele acceptate). În suficiente situații există un timp destul de mare în lungul căruia posibilitățile considerate persistă într-un paralelism cert. Acest fenomen (asupra explicației căruia nu insistăm pentru moment) are însă o mare importanță pentru stabilirea precisă a formei fosile, căci așa cum este logic, aceasta nu va fi alta decât forma abandonată și abandonarea ei nu va putea fi constatată atâta timp cât o prezență paralelă cu soluția prezentă nu o va legitima ca soluție discutată de evoluția taxonului în care ea apare. Din acest punct de vedere putem spune că asemenea fosile biochimice se încadrează în categoria fosilelor vii, deoarece participarea lor în prezent ca metaboliți nu mai corespunde soluției optime (reprezentată de alți compuși), ci unui conservatorism metabolic a cărui origine trebuie căutată întotdeauna într-o anumită particularitate structurală a respectivului metabolism. În mod statistic asemenea situații nu pot fi găsite decât în zone ale evoluției unde există încă un foarte larg teren pentru diversitate și unde specializarea extremă este încă foarte departe de a se fi produs. În acest sens evoluțiile metabolice din regnul vegetal ne sunt de o mare utilitate. De aceea vom reveni asupra cazului pe care am început să-l prezentăm, cazul formării derivaților fenantrenici în cadrul metabolismului cuaternar (C,H,O,N) al unor plante verzi superioare ( ne referim la angiosperme). Conversia unor derivați ai benzoil tetrahidro-chinolinei sau ai benzoil chinolinei la antracen printr-un proces de ciclizare dehidrogenantă a putut apare ca evident prin găsirea în multe situații a celor 2 membri semnificativi ai procesului (substratul și produsul de reacție) în același taxon. Asupra mecanismului acestui proces, pe care în mod global, noi l-am calificat ca fiind o dehidrogenare ciclizantă, am făcut la vremea cuvenită precizarea că ar putea avea un curs direct, imediat, sau din contra unul indirect, intermediat, de trecerea prin mai multe etape.

În ceea ce ne privește credem în existența ambelor posibilități, dar socotim că o evoluție intermediată este mai mult în firea lucrurilor conform principiului binecunoscut că biosistemelor ocolesc obstacolele energetice prin etape intermediare destinate fragmentării acestor bariere. În acest sens am reținut ca posibilă o cale metabolică, pe care o credem întemeiată pe existența unor lactone. Este vorba despre compuși pe care îi găsim în taxoni în care am găsit și derivații dihidrofenantrenici azotați prezenți anterior și care prezintă asemănări izbitoare cu acei compuși. Aceste lactone sunt prezentate în figura 1.

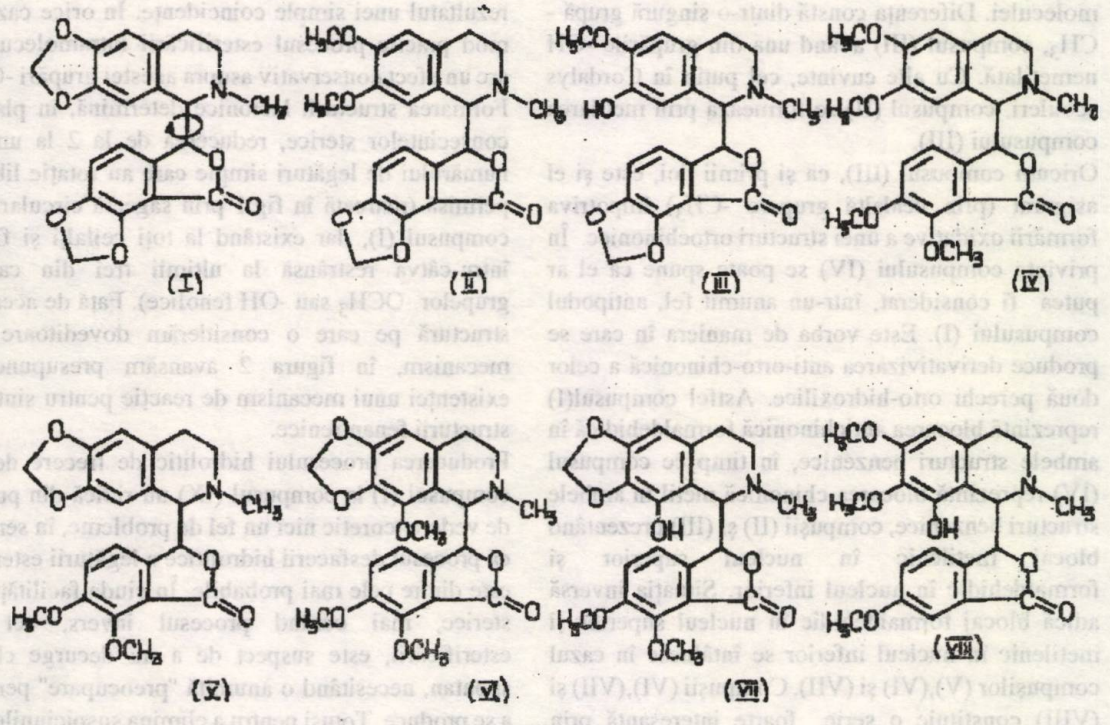



Fig. 1

În ordinea prezentării lor aceşti compuşi sunt: (I)-adlumidina, găsită în Adlumina cirrhosa şi Cordalys thalictrifolia şi incisa; (II)-adlumină, găsită în Cordalys thalictrifolia, scouleri, ophiocarpa şi sempervirens; (III)-corlumidină, găsită în Cordalys scouleri şi nobilis; (IV)-cordrastină, găsită în Cordalys aurea; (V)-hidrastina, găsită în Hidrastis canadensis şi Berberis lauriforis; (VI)-gnoscopină, găsită în Papaver somniferum; (VII)-narcotolină, găsită în Papaver somniferum şi (VIII)-corpaverină, găsită în Cordalys aurea. Examinarea structurilor acestor compuşi permite observarea unor particularităţi care au anumite semnificaţii. Astfel, dacă se vor considera compuşii(I) şi (II), ambii sintetizaţi în acelaşi biosistem (Cordalys thalictrifolia) se va constata faptul că singura diferenţă dintre ei se manifestă în felul în care are loc derivativizarea celor două grupe -OH ortopoziţionate aflate în partea superioară a formulei (structură biciclică). Pentru compusul (I) este vorba de o combinare cu $CH_2O$ în timp ce pentru compusul (II) este vorba de o metilare a fiecărei grupe -OH. Cu alte cuvinte avem de-a face cu două variante structurale. Ambele însă conduc la acelaşi rezultat: anularea potenţialului orto-chinogen al nucleului aromatic. Acest fapt poate fi rezultatul fie al necesităţii de a menţine structura benzoidă, fie al necesităţii de a depăşi condiţiuni metabolice oxidative cu care cei doi compuşi (II) şi (III), ambii sintetizaţi de un acelaşi taxon, Cordalys scouleri, diferă tot numai în privinţa substituţiei grupelor -OH orto-poziţionate din partea biciclică a moleculei. Diferenţa constă dintr-o singură grupă -$CH_3$, compusul (III) având una din grupările -OH nemetilată. Cu alte cuvinte, cel puţin în Cordalys scouleri, compusul (II) se formează prin metilarea compusului (III).

Oricum compusul (III), ca şi primii doi, este şi el asigurat (prin cealaltă grupare -$CH_3$) împotriva formării oxidative a unei structuri ortochinonice. În privinţa compusului (IV) se poate spune că el ar putea fi considerat, într-un anumit fel, antipodul compusului (I). Este vorba de maniera în care se produce derivativizarea anti-orto-chinonică a celor două perechi orto-hidroxilice. Astfel compusul(I) reprezintă blocarea antichinonică formaldehidică în ambele structuri benzenice, în timp ce compusul (IV) reprezintă blocarea chinonică metil în ambele structuri benzenice, compuşii (II) şi (III) prezentând blocaj metilenic în nucleul superior şi formaldehidic în nucleul inferior. Situaţia inversă adică blocaj formaldehidic în nucleul superior şi metilenic în nucleul inferior se întâlnesc în cazul compuşilor (V),(VI) şi (VII). Compuşii (VI),(VII) şi (VIII) constituie o serie foarte interesantă prin existenţa unei a treia grupe -OH la nucleul benzenic superior, la compusul(VI) acesta fiind chiar metilat. În figura 1 o elipsă punctată marchează posibilitatea eliminării ciclizante a unei molecule de $CH_3OH$ sau $H_2O$. Evident, şi în acest caz avem în vedere procesul global, cunoscut fiind cazul că mai au loc şi procese colaterale cum ar fi eterificarea dehidrogenantă. În afara tuturor acestor diferenţe structurale ale acestor compuşi trebuie să se remarce totuşi o mare asemănare, de multe ori chiar în privinţa trăsăturilor care materializează diferenţele dintre ei. Astfel, în privinţa grupelor -OH fenolice se constată că toate cele susceptibile de a forma structuri *o*-chinonice sunt blocate prin derivativizare. Aceasta se face sau prin metilare sau prin formilare. De asemenea este în privinţa grupelor -OH fenolice, remarcabil faptul că nu există plasament para al acestora şi deci potenţial *p*-chinogen de asemenea nu există. Probabil că acest fapt este rezultatul apartenenţei acestor compuşi la metabolismul (modificat, desigur al) monomerilor ligninici. În fine trăsătura structurală cea mai caracteristică este existenţa structurii lactonice pentaciclice (care deci este coplanară cu inelul benzenic asociat). Această structură presupune în mod obligatoriu (şi dovedeşte prin existenţa sa) ca elemente generatoare, o grupare -OH alcoolică şi o grupare -COOH în nucleul inferior. Existenţa acestei grupări -OH în exact poziţia în care deja se cunoaşte un nivel superior de oxidare (CO) se pare că nu este întâmplătoare,după cum nici existenţa grupei COOH nu poate fi rezultatul unei simple coincidenţe. În orice caz, în mod practic procesul esterificării intramoleculare are un efect conservativ asupra acestei grupări -OH. Formarea structurii lactonice determină, în planul consecinţelor sterice, reducerea de la 2 la una a numărului de legături simple care au rotaţie liberă permisă (marcată în fig.1 prin săgeată circulară la compusul (I), dar existând la toţi ceilalţi şi fiind într-u-câtva restrânsă la ultimii trei din cauza grupelor -$OCH_3$ sau -OH fenolice). Faţă de această structură pe care o considerăm doveditoare de mecanism, în figura 2 avansăm presupunerea existenţei unui mecanism de reacţie pentru sinteza structurii fenantrenice.

Producerea procesului hidrolitic de trecere de la compusul (I) la compusul (IX) nu ridică din punct de vedere teoretic nici un fel de probleme, în sensul că procesul desfacerii hidrolitice a legăturii esterice este dintre cele mai probabile. În ciuda facilităţilor sterice, mai curând procesul invers, cel al esterificării, este suspect de a nu decurge chiar spontan, necesitând o anumită "preocupare" pentru a se produce. Totuşi pentru a elimina suspiciunile de

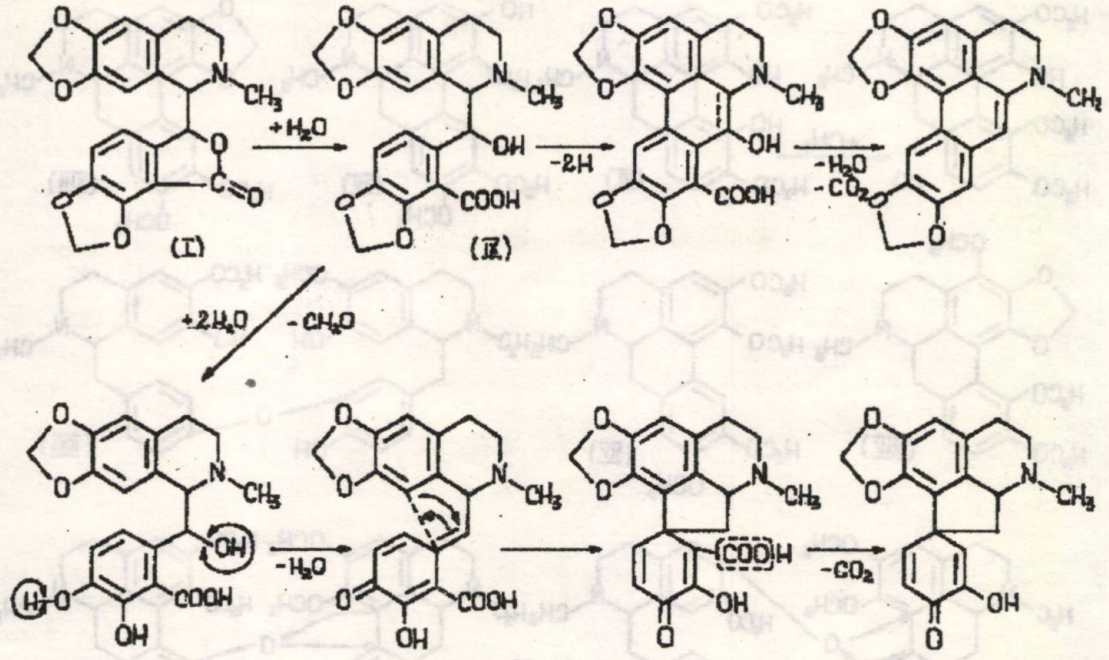


Fig. 2

a fi procedat la avansarea unor presupuneri fără acoperire facem precizarea că acest compus (IX)-bicucina, se găseşte în Dicentra cucularia, putând proveni desigur din lactonă i.e. compusul(I).

Procesul global, al dehidrogenării nu credem că mai necesită demonstraţii, având în vedere mulţimea existentă de compuşi dihidrofenantrenici din această clasă. De asemenea procesul eliminării apei între H- şi -OH aflaţi poziţiile fenantrenice 9,10 nu sunt cele mai improbabile procese. Chestiune de fond este mai curând ordinea acestor procese deshidratarea putând să preceadă procesul dehidrogenării aşa cum şi procesul desfacerii hidrolitice a legăturii lactonice s-ar putea produce după dehidrogenarea ciclizantă. În orice caz procesul decarboxilării este cel care încheie această presupusă cale metabolică. Ar mai fi de făcut aici observaţia că oxidarea în continuare a grupei -OH alcoolice la gruparea CO cetonică ar avea drept consecinţă formarea pe locul ei a unei grupe OH fenolice în structura fenantrachinonică, o grupare de genul celei metilate din structura acidului aristolohic I, unde metilarea este interdictivă având rolul de a deplasa total echilibrul ceto-enolic în favoarea formei enolice. Din acest punct de vedere am putea privi formarea acizilor aristolohici I şi II ca fiind consecinţa trecerii sintezei prin etapa de ceto- şi respectiv hidroxi-derivaţi. Existenţa unui număr atât de mare de compuşi lactonici, implicit de compuşi hidroxilici la catenă, sugerează necesitatea faptului ca aceşti compuşi, în deplin acord cu structura lor ceva mai complicată, să poată participa şi la altfel de procese decât cele preconizate de noi până acum în sinteza structurilor fenantrenice. În acest sens sugerăm, de exemplu prin hidroliza compusului(IX) la gruparea $>CH_2$ din nucleul inferior, trecerea la o secvenţă de reacţie care ne reaminteşte formarea unui cunoscut derivat parachinomatanic-fenolftaleina (ar mai lipsi lângă gruparea -OH alcoolică încă o grupare aromatică pentru ca paralelismul să fie şi mai vizibil. Este vorba de o deshidratare al cărei rezultat ar fi apariţia unei structuri para-benzo-chinometanice în care "substituţia" salicilică aminteşte izbitor unii compuşi antibiotici de acest tip[1].

Desigur un asemenea compus, care aşa cum am arătat nu este inaccesibil biosistemelor fiind, din contră, utilizat în unele situaţii, având o reactivitate deosebită (să nu uită derivatul nesubsituit nu a putut fi izolat tocmai datorită marii sale reactivităţi) ar tinde spre o anumită stabilizare prin desfacerea legăturii duble chinonice C=C cu migrarea unui atom de H la extremitatea carbonică a sistemului chinonic (aşa cum arată săgeata curbă din figura 2) şi stabilirea unei legături între poziţia părăsită de atomul de H şi atomul de carbon al sistemului chinonic (aşa cum se vede în figura 2 prin legătura punctată). Desigur, ca şi în cazul precedent decarboxilarea, care ar fi ultimul proces, nu mai prezintă nici un fel de probleme. Întrebării legitime: cum ar fi sensul formării unui asemenea compus?, nu noi suntem chemaţi să-i răspundem. Răspunsul pare a fi fost dat şi încă de mult. Cel care a răspuns a fost însăşi natura. Biosistemele, exact cele care produc şi derivaţi benzoil-izo-chinolinici şi derivaţi dehidrofenantrachinonici şi derivaţii lactonici de

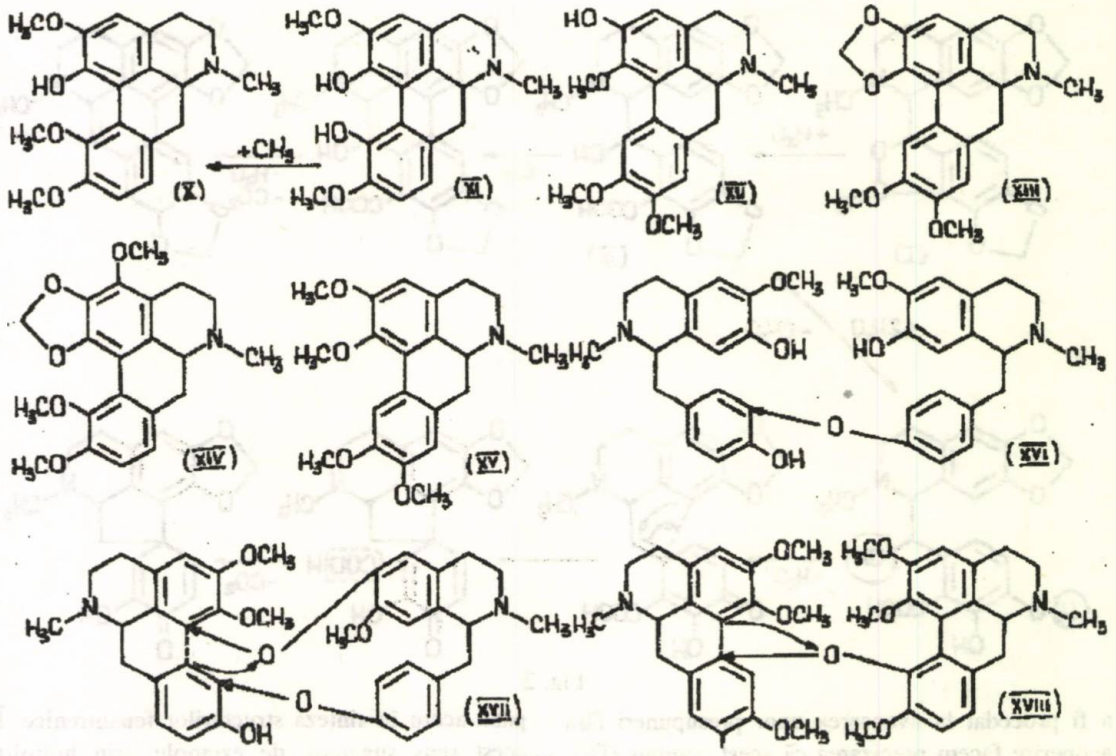


Fig. 3

mai sus, exact acelea sunt cele care produc şi compuşii de tipul celui presupus de noi a fi rezultatul din cea de a doua linie sintetică derivată de la compuşii de tip adlumidină-compusul (I) sau bicucină-compusul (IX). Înainte însă de a ajunge la prezentarea acestei situaţii ne vom permite să mai punem în discuţie o serie de compuşi dintre cei implicaţi în aceste procese legate de metabolismul fenantrenic al angiospermelor, cu scopul de a facilita înţelegerea ultimului subiect prezentat.

Compuşii sunt în ordinea prezentării lor următorii: (X)-coridină, din Cordalys cava şi termata; (XI)-corituberină, din Cordalys cava şi nobilis; (XII-glaucentrina, din Cordalys cava;(XIII)-dicentrina, din Ocotea leucoxylon; (XIV)-talicmoina, din Thalictrum minus; (XV)-talicmidina, din Thalictrum minus; (XVI)-berbamunină, din Berberis amurensis; (XVII)-talicberină, din Thalictrum thumbergii şi (XVIII)-talicarpină, din Thalictrum dasycarpum. Unele trăsături structurale fac vizibile anumite căi pe care se desfăşoară metabolismul acestor compuşi, astfel compuşii (X) şi (XI) produşi de acelaşi taxon, Cordalys cava, se găsesc într-o evidentă legătură genetică exprimată prin faptul că metilarea compusului (XI) în gruparea -OH fenolică a nucleului benzenic inferior duce la formarea compusului (X) cu care în rest este identic din punct de vedere structural. De asemenea compuşii (X) şi (XI) sunt faţă de compusul (XII) într-un raport genetic pe care noi l-am considera ca rezultat al unei izomerii de rotaţie în raport cu precursorul comun în care ciclul fenantrenic median nu era închis prin dehidrogenarea ciclizantă. Folosim termenul precursor comun, (în profida unor diferenţe minore exprimate prin poziţia sau existenţa unor grupe $CH_3$ care alchilează funcţiunile -OH fenolice) având în vedere faptul că toţi cei trei compuşi se formează în acelaşi taxon-Cordalys cava. Se constată de asemenea pentru aceşti compuşi, ca şi pentru compusul (XIII) de altfel, existenţa în ambele nuclee benzenice ale structurii dihidrofenantrenice a derivatizărilor anti-orto-chinonice. Cei patru compuşi fac parte din cele două grupe de izomerie de rotaţie, compuşii(X) şi (XI) fiind "izomeri apropiaţi" (cei doi oxidrili ortopoziţionaţi ocupând poziţia cea mai apropiată, adică vecină, faţă de legătura C-C formată prin dehidrogenarea ciclizantă), iar compuşii (XII) şi (XIII) "izomeri îndepărtaţi" (cei doi oxidril ortopoziţionaţi ocupând poziţia cea mai îndepărtată faţă de legătura C-C,formată din dehidrogenarea ciclizantă). Aceeaşi situaţie se constată şi în cazul compuşilor (XIV) şi (XV), ambii produşi de acelaşi taxon, Thalictrum minus, compusul (XIV) fiind "izomer apropiat" iar compusul (XV) "izomer îndepărtat". Subliniem că termenul izomer este folosit aici cu precauţia cuvenită, el făcând de fapt trimitere la procesul sintetic anterior care generează cele două serii de compuşi. În privinţa celor doi compuşi mai atrage atenţia faptul că, deşi în ambele

nuclee benzenice se manifestă principiul supresiei potențialului ortochinogen, mijloacele diferă în privința nucleului superior.La compusul (XIV) este folosită aldehida formică iar la compusul (XV) soluția comună a metilării. De fapt compusul (XIV) care mai are o grupă -OH fenolică(vecină celor două acetalizate cu $CH_2O$) practică pentru aceasta procedeul metilării (amintind cumva cazul tacatoninei). Deosebit de interesantă se prezintă și situația dimerilor acestor metaboliți. Dintr-un număr foarte mare am reținut, pentru relevanță, numai un număr de trei. Aceștia sunt caracterizați prin realizarea unor legături mono-, în cazul compușilor (XVI) și (XVIII), și di-eterice, în cazul compusului (XVIII). Aceste legături eterice se stabilesc (credem noi) prin arilarea dehidrogenată a grupelor OH fenolice și de aceea în figura 3 am reprezentat formarea acestei legături printr-o săgeată al cărui vârf marchează poziția atacată de gruparea OH de origine. Desigur sensul eterificării ar putea fi în mod teoretic și invers celui presupus de noi, după cum ar putea fi vorba și de o deshidratare între două grupe OH fenolice, dar monomerii de la care ar porni asemenea sinteze ar avea structuri absolut necaracteristice acestor metaboliți în al căror caz se cunosc suficient de mulți derivați în comparație cu care să se poată stabili criterii de probabilă existență. Iată câteva mostre de compuși improbabili. Pentru compusul(XVI) ar urma să existe monomerul din dreapta cu inelul benzenic nehidroxilat-exclus. Pentru compusul (XVIII) ar urma ca sinteza monomerului din stânga să pornească de la un derivat trihidroxilic în care pozițiile grupelor -OH fenolice sunt absolut necaracteristice. În ceea ce privește compusul (XVIII), monomerul din dreapta ar fi lipsit de grupă -OH fenolică la radicalul benzoil și ar avea o grupă -OH fenolică în minus la nucleul benzenic al structurii tetra-hidro-izochinolinice, această ultimă situație fiind chiar un record de bizarerie pentru acest fel de compuși. În fine, depășind aceste speculații asupra mecanismului biosintezei lor, cei trei compuși dimerici sunt interesanți prin structurile lor în raport cu procesul sintezei fenantrenice. Astfel compusul (XVI) nu afectează în nici una din structurile monomerice posibilitatea dehidrogenării ciclizante. Pentru compusul (XVII) procesul este posibil în mod nerestrictiv numai în cazul monomerului din dreapta, pentru monomerul din stânga ciclizarea este posibilă numai prin scindarea unei legături eterice. Asemenea proces marcat în figura 3 prin linia punctată ar fi posibil prin migrarea atomului corespunzător de hidrogen de la nucleul benzenic la atomul de oxigen al legăturii eterice, așa cum este indicat în figura 3 prin săgeata curbată. Starea dimerică a compusului ar continua să persiste chiar și după această a doua eventuală ciclizare. În cazul compusului (XVIII) este important faptul că ne aflăm în fața unei fosile biochimice în care cele două părți ale moleculei reprezintă etape diferite ale procesului formării structurilor fenantrenice. Partea dreaptă este reprezentată de un monomer în care ciclizarea dehidrogenantă a avut loc. În partea stângă procesul

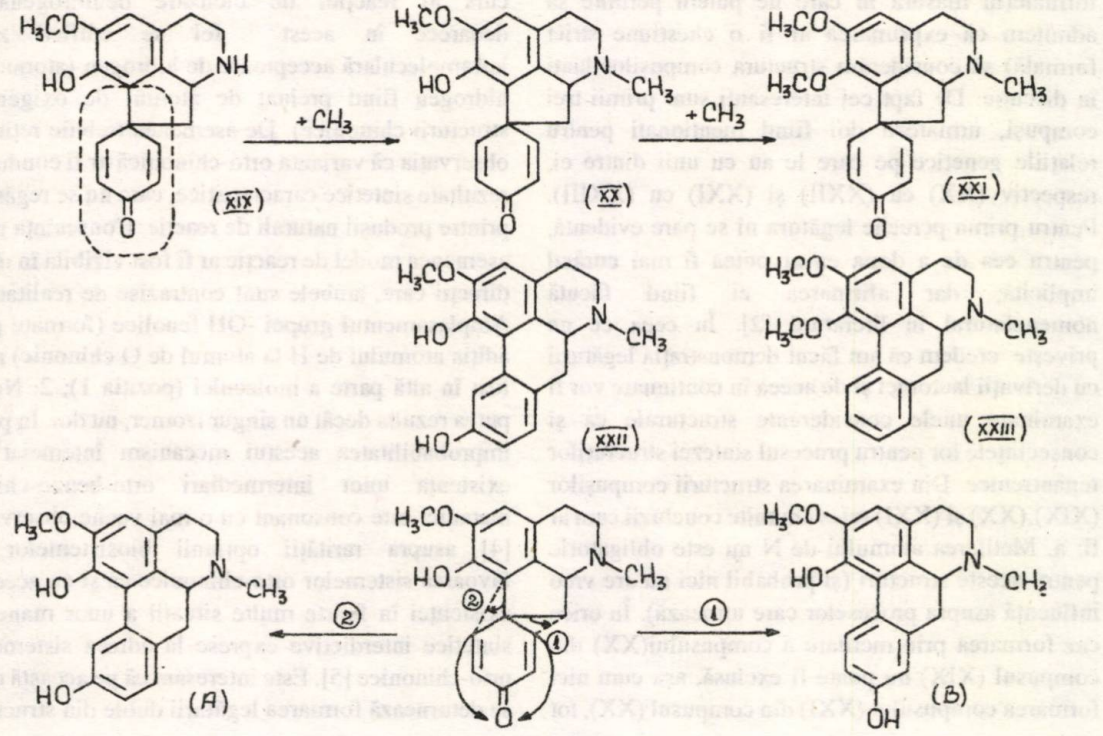



Fig. 4

este interzis temporar în legătura eterică. Această legătură ar putea însă, așa cum deja am arătat, să se scindeze (evident cu aceeași convenție grafică de reprezentare). Rezultatul acestei scindări ar fi formarea a doi derivați dihidro-fenantrenici. Toți cei trei compuși dimerici, atât ei cât și monomerii originari, prezintă blocaj metilant anti-ortochinonic. Desigur, nu ar fi lipsită de interes și problema structurii morfinei în conexiune cu cea a structurii antracenice, însă discuția ar deveni mult prea stufoasă și de fapt irelevantă. Din această cauză vom trece la prezentarea unui ultim grup de compuși a căror sinteză deja am anticipat-o cu prilejul discuției asupra unor derivați lactonici (prezentați în figura 1 și în figura 2).

Compușii din figura 4 sunt următorii: (XIX)-crotonosină, din Croton linearis; (XX)-glaziovină, din Ocotea glazovii; (XXI)-pronuciferină, din Nelumbo nucifera; (XXII)-izoglaziovină, din Ocotea glazovii și (XXIII)- nuciferină, din Nelumbo nucifera. Atragem atenția asupra faptului că dacă în cazul perechilor nuciferină-pronuciferină am preluat termenii din literatură (deși avem anumite rezerve), în cazul glaziovinei și izoglaziovinei am procedat din inițiativă proprie la atribuirea numelui de izoglaziovină socotind că este ilustrativ și descrie situația deși am fi considerat corect ca glaziovina să se numească proglaziovină, iar izoglaziovina să se numească glaziovină. Aceste demersuri de nomenclatură ar fi pus în lumină cauzalitățile mecanismelor naturale de reacție. În fine, depășind aceste aspecte mai mult sau mai puțin formale(în măsura în care ne putem permite să admitem că exprimarea ar fi o chestiune strict formală) să considerăm structura compușilor luați în discuție. De fapt cei interesanți sunt primii trei compuși, următorii doi fiind menționați pentru relațiile genetice pe care le au cu unii dintre ei, respectiv (XX) cu (XXII) și (XXI) cu (XXIII). Pentru prima pereche legătura ni se pare evidentă, pentru cea de a doua ea ar putea fi mai curând implicită, dar afirmarea ei fiind făcută nomenclatural în literatură [2]. În ceea ce ne privește credem că am făcut demonstrația legăturii cu derivații lactonici și de aceea în continuare vor fi examinate unele considerente structurale ca și consecințele lor pentru procesul sintezei structurilor fenantrenice. Din examinarea structurii compușilor (XIX),(XX) și (XXI) reies anumite concluzii cum ar fi: a. Metilarea atomului de N nu este obligatorie pentru aceste structuri (și probabil nici nu are vreo influență asupra proceselor care urmează). În orice caz formarea prin metilare a compusului(XX) din compusul (XIX) nu poate fi exclusă, așa cum nici formarea compusului (XXI) din compusul (XX), tot prin metilare (de astă dată la gruparea -OH fenolică) nu pare nici ea improbabilă); b. Compușii (XIX), (XX) și (XXI) sunt toți asigurați, prin metilări interdictive, împotriva posibilității apariției unor structuri ortochinonice; c.Compușii(cei trei) conțin o structură ciclo-pentanică(cea mai mică structură ciclo-alcanică plană fără tensiune); d.Perpendicular pe unul dintre colțurile structurii ciclopentanice este amplasată o structură para-chinonică. Această ultimă structură amintește structura para-chino-metanică (extrem de reactivă) dar diferă de ea prin aceea că are o reactivitate mult atenuată însă, credem noi, suficient de mare pentru a conduce la o transpoziție prin care să se formeze structura fenantrenică, părere de altfel destul de răspândită [3]. Am numit această transpoziție, transpoziția para-chino-metan -9,10-dehidro-fenantrenică, după intermediarul reactiv primar (postulat de noi) și după structura produsului final al reacției. În ceea ce ne privește observăm că sunt posibile așa cum am descris în figura 4, două cursuri ale reacției prin care ar putea apare doi izomeri: (A) și (B) pe care îi considerăm a fi de fapt izomerul "apropiat"-(A) și izomerul "îndepărtat"-(B). Mai facem observația că respectiva transpoziție fie în varianta 1, fie în varianta 2, deoarece conduce la transformarea structurii chinonice într-una fenolică este de fapt un proces de disproporționare, nesaturarea echivalentă a compusului rămânând neschimbată. Ea este numai redistributivă, i se schimbă repartiția teritorială. În acest proces structura aproximativ para-benzo-chinonică este o prezență anticipativă a viitorului curs al reacției de ciclizare dehidrogenantă, deoarece în acest fel se edifică zona intramoleculară acceptoare de hidrogen (atomul de hidrogen fiind preluat de atomul de oxigen al structurii chinonice). De asemenea trebuie reținută observația că varianta orto-chinonică ar fi condus la rezultate sintetice caracteristice, care nu se regăsesc printre produșii naturali de reacție. Consecința unui asemenea model de reacție ar fi fost vizibilă în două direcții care, ambele sunt contrazise de realitate.1. Amplasamentul grupei -OH fenolice (formate prin adiția atomului de H la atomul de O chinonic) ar fi fost în altă parte a moleculei (poziția 1); 2. Nu ar putea rezulta decât un singur izomer, nu doi. În plus, improbabilitatea acestui mecanism întemeiat pe existența unor intermediari orto-benzo-chino-metanici este consonant cu o mai veche observație [4] asupra rarității opțiunii biosistemelor în favoarea sistemelor orto-chinonice ca și cu aceea a existenței în foarte multe situații a unor manevre sintetice interdictive exprese la adresa sistemelor orto-chinonice [5]. Este interesant că pe această cale se deturnează formarea legăturii duble din structura

lactonică, din locul grupei -OH alcoolice, în favoarea legăturii simple (ciclizante), procesul constituind, de fapt, o opțiune a biosistemelor. Acestea acordă ciclizării prioritate asupra formării legăturii duble (care ar putea conduce la izomerul trans prin care sinteza practic s-ar anula). În acest fel ar părea că pentru biosisteme ar fi mai dificilă ciclizarea, dehidrogenarea putând fi realizată cu mai multă ușurință. Totodată, în mod global, prin acest mecanism dehidrogenarea se fragmentează în două trepte. În prima treaptă(formarea derivatului para-chinonic tetra-ciclic, din structura para-chino-metanică) un atom de hidrogen este cedat de sistemul biciclic (tetra-hidro-izo-chinolinic). În cea de a doua treaptă (formarea scheletului dihidro-antracenic) atomul de hidrogen este cedat de nucleul benzenic (al radicalului banzoilic inițial). În afară de eliminarea în ordine a celor doi atomi de hidrogen, pe această cale dehidrogenarea ciclizantă decurge fără ea atomii de hidrogen să părăsească molecula. Adică dehidrogenarea fără pierdere de hidrogen. Hidrogenul este pierdut doar de zona formării legăturii ciclizante. Este de fapt o translocare a lor, procesul global fiind o deshidratare, dar care, în fond conduce la o dehidrogenare.În alți termeni, este ca și cum s-ar forma o legătură dublă (în viitoarea poziție fenantrenică 9,10) iar apoi compusul s-ar izomeriza ciclizându-se dehidrogenant pe seama acestei legături duble.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **44**, nr.3, 1993, p.280
2. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală vol. III, Ed.Academiei R.S.R., 1966, p.2272
3. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală vol .III,Ed. Academiei R.S.R., 1966, p.2286
4. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **44**,nr.2,1993, p.172
5. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **45**,nr.4,1993, p.437


M. ZAMFIR


**ANUNȚ**

Se caută de către o firmă austriacă de marketing un agent comercial specializat în polimeri-cunoscător al PP, HDPE, LDPE, ABS și cu experiență în ceea ce privește economia de piață din România, cunoscător al limbii germane sau engleze, posesor de autoturism, legătură telefonică și fax. Onorariul dependent de performanțe.

PLASTRANS PETROCHEMICALS GMBH
Wiener Str. 32, A-4020 Linz/Austria
Telefon: 0043-732-602460
Fax: 0043-732-602465

# recenzii

C.A.HODGE şi N.N.POPOVICI (editori): Pollution Control in Fertilizer Production (**Controlul poluării în fabricarea îngrăşămintelor chimice**), Ed.Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, 1994, XIII + 502 p.

Rolul pozitiv al utilizării îngrăşămintelor chimice în creşterea producţiei agricole este foarte cunoscut. Profitul realizat prin folosirea îngrăşămintelor chimice a convins atât pe ecologi, cât şi pe legislatori, că nu se poate renunţa la chimizarea agriculturii.

În ultimile decade, facilităţile acordate pentru creşterea producţiei de îngrăşăminte chimice au dus la crearea de complexe concentrate în unele zone geografice. Acestea pun în libertate, în timpul fabricării materiilor prime (acid sulfuric, acid azotic, amoniac), sau a îngrăşămintelor chimice propriu-zise, produse secundare sau emit poluanţi în mediul ambiant.

Odată cu creşterea populaţiei, mai ales în ţările în curs de dezvoltare, va creşte şi producţia de îngrăşăminte chimice de la 130 mil.t metrice în 1985 la 165 mil. t metrice în anul 2000 şi 227 mil.t metrice în anul 2020, ceea ce impune şi păstrarea unui mediu curat.

Lucrarea se ocupă de metodele pentru diminuarea şi eliminarea poluanţilor din industria îngrăşămintelor chimice şi de măsurile ce trebuie întreprinse în această direcţie. Ea reprezintă o premieră şi umple un gol în literatura tehnică de specialitate. Sunt analizate metodele de control asupra poluării ce trebuie luate în timpul exploatării materiilor prime (fosfaţi şi clorură de potasiu), fabricării materiilor prime (acid sulfuric, acid azotic, amoniac), îngrăşămintelor chimice, manipulării, stocării şi distribuţiei, cât şi legislaţiile care se referă la protecţia mediului. Este evaluat, de asemenea, potenţialul de poluare a proceselor de producţie a îngrăşămintelor chimice. Autorii prezintă în lucrare, soluţiile capabile să elimine sau să diminueze poluarea şi dau metode pentru convertirea efluenţilor şi produselor secundare în produse utile.

La întocmirea lucrării au participat 33 de specialişti din mai multe ţări, din care opt sunt români. Din 39 articole nouă sunt semnate de autori români.

Lucrarea cuprinde şapte părţi distincte.

Prima parte, introductivă, are trei articole, din care citãm: N.Popovici "Poluanţii, deşeurile şi produsele secundare din industria îngrăşămintelor chimice".

Partea a doua - industria îngrăşămintelor cu azot conţine opt articole din care semnalăm contribuţiile specialiştilor români M.Turtureanu "Fabricarea amoniacului", E.-P.Cristescu "Fabricarea acidului azotic" şi L.Negulescu "Controlul poluării apei şi tratarea apei în industria îngrăşămintelor cu azot".

Partea a treaia - industria îngrăşămintelor fosfatice cuprinde un număr de 12 articole, din care amintim articolele lui T.Ciobanu "Fabricarea acidului sulfuric", F.T.Bunuş"Acidul fosforic prin procedeul umed: Componentele radioactive în acidul fosforic şi separarea lor" şi M.Man "Acidul fosforic prin procedeul umed: Metalele grele în acidul fosforic şi separarea lor".

Partea a patra - industria îngrăşămintelor cu potasiu conţine cinci articole, inclusiv un capitol referitor la exploatarea clorurii de potasiu.

Partea a cincea - industria îngrăşămintelor mixte cuprinde şase articole din care se remarcă cele ale autorilor români P.G.Petreanu "Îngrăşăminte pe bază de nitrofosfaţi N-P-K - tratamentul apelor reziduale" şi F.T.Bunuş "Îngrăşăminte pe bază de nitrofosfaţi: Componentele radioactive şi separarea lor".

Partea a şasea - industria îngrăşămintelor lichide conţine trei articole, iar partea a şaptea - remedierea instalaţiilor două articole.

Această lucrare, care conţine peste 600 trimiteri bibliografice şi un index, ce uşurează documentarea, poate fi folosită cu succes la programarea modernizărilor pentru diminuarea şi eliminarea noxelor din industria îngrăşămintelor chimice.

Sunt discutate şi unele aspecte legate de legislaţiile în vigoare privitoare la protecţia mediului.

Lucrarea se adresează specialiştilor, proiectanţilor, cercetătorilor, constructorilor de utilaje, celor din producţia îngrăşămintelor chimice, cât şi cadrelor didactice din învăţământul superior şi studenţilor, care se pot documenta în legătură cu fabricarea îngrăşămintelor chimice şi protecţia mediului.

C.-A. COCIAŞU

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

## Stimați colaboratori,

● Vă informăm că începând cu anul 1994 manuscrisul articolului dvs., predat pentru publicare în Revista de Chimie sau Materiale Plastice, este considerat ca *bun de tipar*, redacția asumându-și responsabilitatea respectării acestuia.

● Revista de Chimie și Materiale Plastice sunt realizate prin tehnoredactare computerizată. Pentru a se asigura o redare cât mai fidelă a materialelor dvs. vă rugăm ca manuscrisul trimis pentru publicare să fie însoțit de dischetă (preferabil). Textul poate fi introdus în următoarele programe:

A. Compatibile IBM

1. MS - DOS text
2. Rich text format (RTF)
3. Word Star de la 3.3 la 5.5
4. Word Perfect 5.0
5. Word Perfect 5.1 pentru MS - DOS
6. Word Perfect 5. x pentru Windows
7. Word for Windows 2.0
8. RFT - DCA
9. Windows Write 3.1
10. Windows Write 3.0
11. MS - DOS text only

B. Compatibile Macintosch

1. MacWrite II
2. Microsoft Word 5.1
3. ClarisWorks 2.0
4. MacWrite 5.0
5. Microsoft Word 3.0 - 4.0
6. FrameMaker 3.0

-sau documentul se poate salva sub forma:" text only" din orice alt program compatibil Mac.

● Redacția noastră a trecut la ortografia cu "â" și cu forma "sunt". În consecință rugăm colaboratorii noștrii ca la redactarea manuscriselor să țină seama de aceste reguli.

● Dacă doriți să fiți cunoscuți pe piața internă și externă, apelați cu încredere la serviciile Societății Comerciale CHIMINFORM DATA S.A., care vă oferă permanent posibilitatea de a insera în paginile publicațiilor tehnice Revista de Chimie și Materiale Plastice, programe publicitare privind activitățile societății dumneavoastră.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR KÖZPONT ÉS 1883

SOCIETATEA COMERCIALĂ

Danubiana S.A.

SIGURANȚĂ ÎN EXPLOATARE

REZISTENȚĂ LA UZURĂ

AVANTAJE ECONOMICE

DEOSEBITE PRIN NOUL SISTEM DE PLATĂ PRACTICAT

NU EZITAȚI SĂ NE CONTACTAȚI !

Prelung. șos. Olteniței nr. 181
Sectorul 4, București

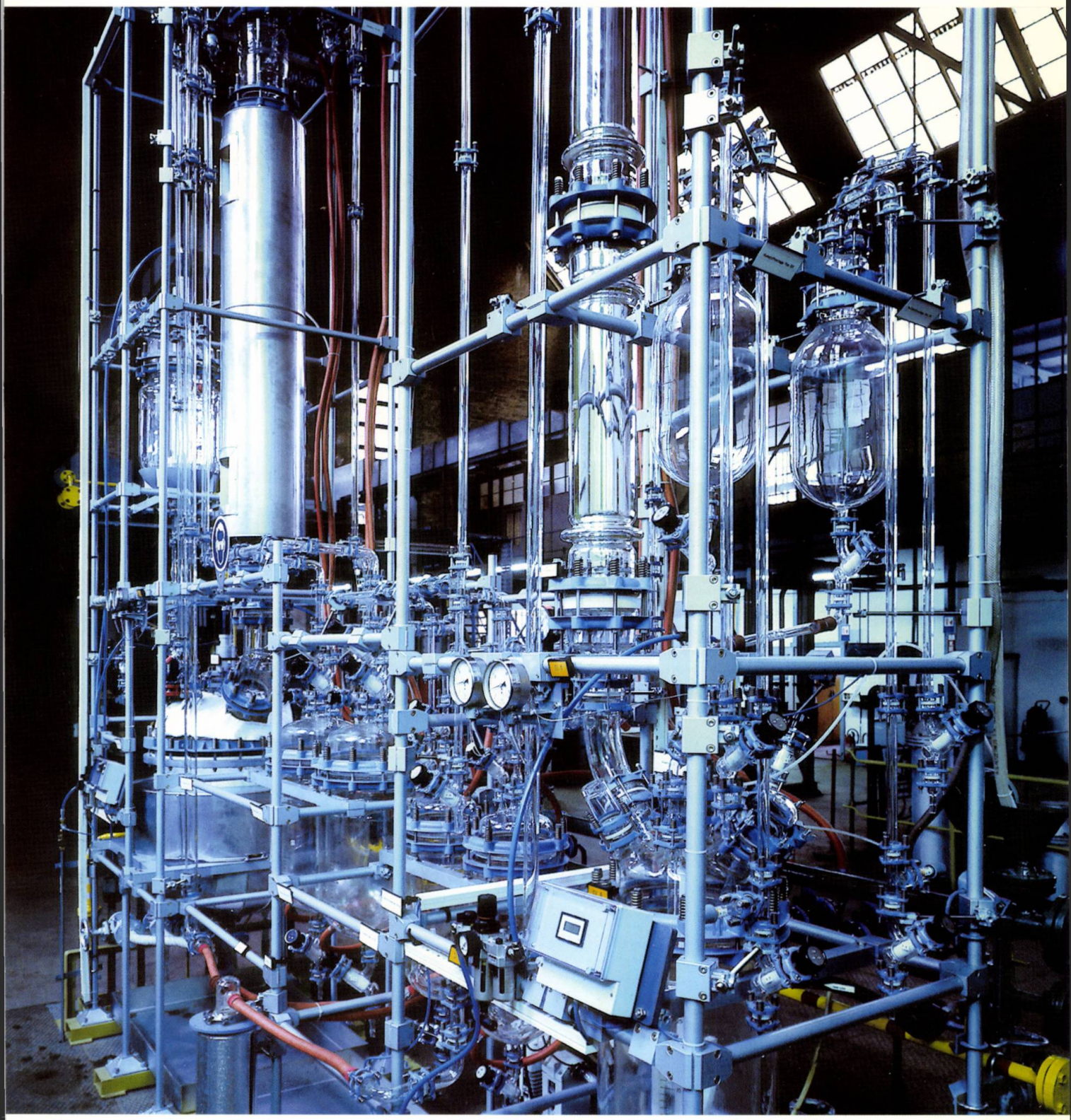
Telefon: 683.20.75
683.41.40
Telex: 10276; Fax: 312.2034

# PILOT-TEC

## Apparate, Anlagen und Spezialausrüstungen für Labor, Technikum und Produktion

PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse

- der Destillation • der Rektifikation
- der Absorption • der Extraktion
- des Wärmeaustausches
- der chemischen und biologischen Reaktion



SCHOTT JENAer GLASWERK

# PILOT-TEC

PILOT-TEC ist ein Programm, in dem sich langjährige Erfahrung und Tradition in Jena bei der Herstellung von Bauteilen aus Borosilicatglas fortsetzt.

PILOT-TEC umfaßt die Entwicklung, Projektierung, Konstruktion, Fertigung, Lieferung, Montage, Inbetriebnahme und den Service von Standard- und kundenspezifischen Komplettlösungen für Apparate, Ausrüstungen und Anlagen.

PILOT-TEC beinhaltet leistungsbestimmende Bauteile mit versilbertem Hochvakuummantel, Gefäße mit Temperiermantel, Intensivwärmeaustauscher mit Mantel, pneumatisch und magnetisch betätigte Glasventile und Glasarmaturen kleiner Nennweiten.

PILOT-TEC Komponenten sind neben DURAN®-Glasbauteilen korrosionsbeständige Dichtungen und Verbindungselemente mit KF-System, Schliffen und Glasgewinden sowie ein umfangreiches Sortiment an Tragekonstruktionen und Komplettierungsteilen.

PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse

- der Destillation
- der Rektifikation
- der Absorption
- der Extraktion
- des Wärmeaustausches
- der chemischen und biologischen Reaktion.

PILOT-TEC sind Komplettlösungen einschließlich der Feld- und Prozeßleittechnik bis hin zum automatischen Betrieb von Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen.

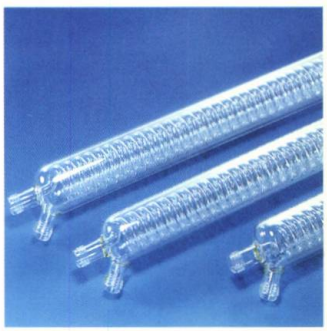
PILOT-TEC sind Apparate, Ausrüstungen und Anlagen, die kundenspezifisch konzipiert und realisiert werden, um Aufgaben

- in Forschungs- und Entwicklungslabors
- in Dienstleistungslabors und -technika
- in Labors und Technika der Berufs- und Akademikerausbildung
- in Produktionsstätten der chemischen Industrie, der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelindustrie
- in Umweltschutzeinrichtungen der Industrie, der öffentlichen Hand und der Privatwirtschaft

zu lösen.

*Montage einer PILOT-TEC-Anlage*

*Mantelgefäßbaureihe mit totraumarmem Bodenauslaufventil*



*Glasmagnetventilbaureihe*

*Vorheizerbaureihe*

*Magnetrührwerk mit Magnetrührstab und 30l Mantelgefäß*

*Titelfoto:*
*Rektifikationsanlage DN 100*

DURAN® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Schott Glaswerke, Mainz


**Jenaer Glaswerk GmbH**
**Reprezentanţa Bucureşti**

România - Bucureşti - sect. 2
Str. Aurél Vlaicu 147
bl. 20, sc.1, ap 13

Tel./Fax (+40-1) 2102123

**Jenaer Glaswerk GmbH**
Otto-Schott-Straße 13
D - 07745 Jena

Technisches Glas
Telefon (03641) 681 - 409
Telefax (03641) 681 - 217


SCHOTT JENAer GLASWERK

T 100 d · 0594 16.0 Li · Printed in Germany

# Your Business Partner is:

**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

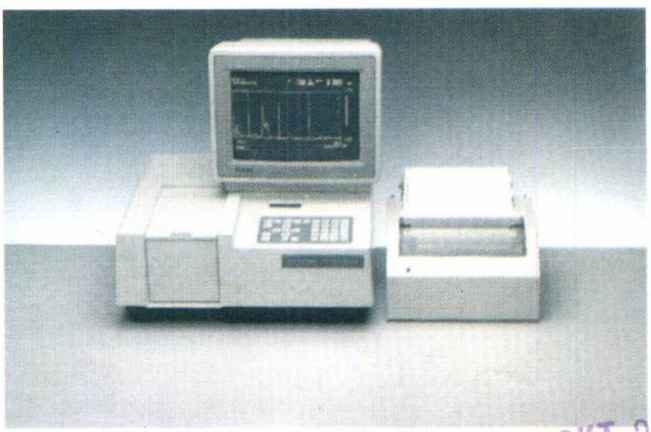
- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

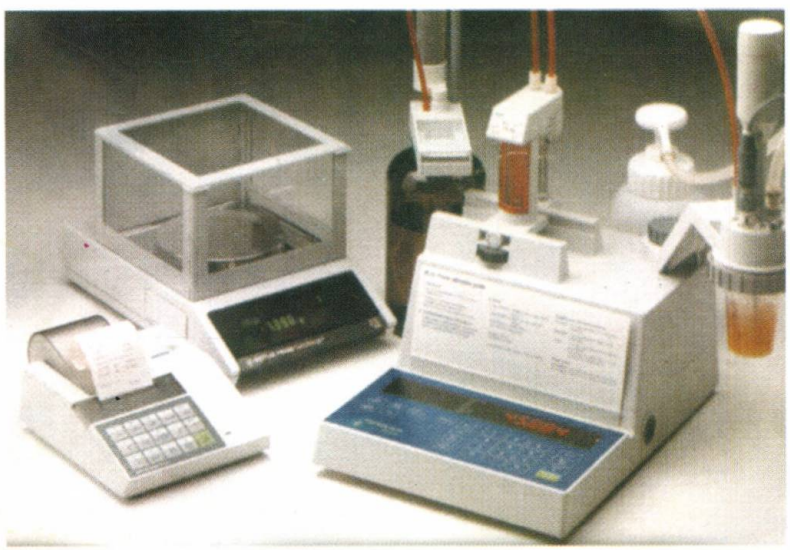
# METTLER TOLEDO

## *Vă oferă:*

- TITRATOARE KARL FISCHER ŞI POTENŢIOMETRICE
- PH-METRE DE LABORATOR ŞI PORTABILE
- VISCOZIMETRE ROTAŢIONALE (TIP BROOKFIELD)
- APARATE PENTRU ANALIZĂ TERMICĂ
  (DSC, TGA, TMA)
- SPECTROFOTOMETRE UV-VIS
- FLAMFOTOMETRE
- APARATE PENTRU DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE
  (punct de topire, punct de fierbere, punct de rouă, punct de picurare, punct de înmuiere)
- ANALIZOR DE CLORURI
- ANALIZOR DE $CO_2$
- COLORIMETRE
- DENSIMETRE
- REACTOARE CHIMICE
- TURBIDIMETRE
- REFRACTOMETRE
- ETUVE TERMOREGLABILE
- BĂI DE APĂ / ULEI
- BALANŢE ANALITICE
- BALANŢE TEHNICE
- SISTEME INDUSTRIALE DE CÂNTĂRIRE



1994 OKT 20.



***prin:***

**O.F. SYSTEMS S.R.L.**

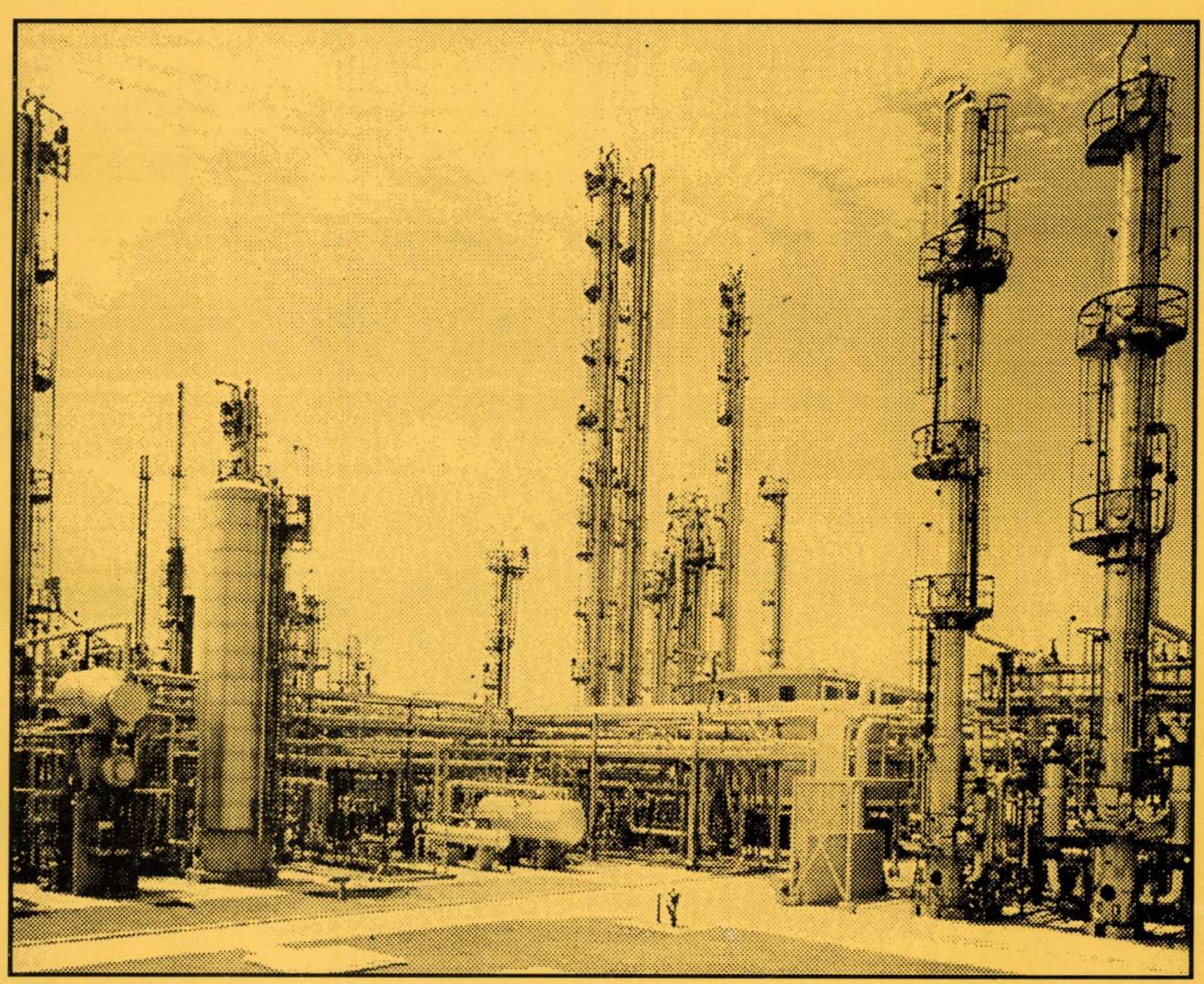
Str. AL. ŞERBĂNESCU nr. 25
(fostă BUJORULUI)
Bl. 7N, Et. 2, Sector 1
P.O.B. 52 - 5
Tel.:40-1-212.07.27
40-1-212.10.69
40-1-212.10.70

Fax:40-1-212.08.31

E 1446

CHIMINFORMDATA S.A.

octombrie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(10) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

10 '94

# REVISTA DE CHIMIE

*FONDATA IN ANUL 1949*

# TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

## PETROBRAZI S.A.

*Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ*

*fondat în 1934*

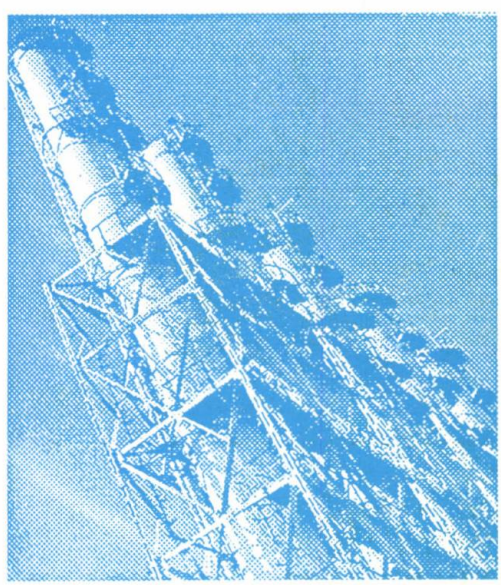
## *Produce şi livrează:*

### PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

### PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



*Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională*

***2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA***

***Telefon: +40-(0) 44-14 31 21***
***Fax: +40-(0) 44-12 66 26***
***Telex: 19343 petrob***

MINISTERUL INDUSTRIEI

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 KÖZPONT ÉS

# REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

octombrie 1994
vol. 45, pag. 837 - 934
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (10) 841 - 933 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIȘTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

10

| | | |
|---|---|---|
| M.IOVU, BURHAN T al KAPAPH | 841-852 | N,N'-bis (fenoxiacetil) fenilendiamine |
| I. PREJMEREANU, I.SEBE și L.FLORU | 853-860 | Sinteze de *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline. III. Diamino *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline |
| R.VÂLCEANU, CHANG-MING HU, T. DEHELEAN și N. GUȘATU | 861-864 | Polietilenglcoliesteri ai unor acizi perfluorcarboxilici |
| I.CĂLINESCU și R. AVRAM | 865-867 | Obținerea 1-naftolului din tetralină. III. Dehidrogenarea 1-tetralonei la 1-naftol |
| C.G. CĂLIN și BĂRBULESCU | 868-875 | Direcții de valorificare a ciclohexen-2-onei-1 |
| I.CIOCĂZANU și D.ZĂVOIANU | 876-878 | Structura și reactivitatea nitrililor . Căldura de combustie și de formare a unor fenilacetonitrili substituiți |
| R.M. ION | 879-881 | Studiul spectrofotometric al reacției de fotodegradare a tetrafenilporfinei. Efectul amestecurilor binare de solvenți |
| A.SZABO, V.PĂRVULESCU și C.CIOC | 882-887 | Măsurarea coeficienților efectivi de difuziune în regim staționar |
| G.IONIȚĂ | 888-892 | Catalizatori hidrofobi pentru schimbul izotopic hidrogen-apă |
| R.DIMA și O.FLOAREA | 893-902 | Valorificarea minereurilor de sulf. Cinetica arderii sulfului din minereu de origine vulcanică |
| R.I.ȘTEFAN, G.E.BAIULESCU, M.S. IONESCU, I.ENĂCHESCU, A.A.BUNACIU și V.V. COȘOFREȚ | 903-907 | Electrod cu membrană ion-selectiv pentru imipramină. Construcție, caracterizare electroanalitică și aplicații farmaceutice |
| E.CHIRILĂ și V.MAGEARU | 908-911 | Studiu privind controlul analitic în epurarea chimică a apelor cu hidrogen sulfurat și sulfuri din complexe petrochimice |
| C.A.COCIAȘU, G.POP și G.MUSCA | 912-920 | Probleme actuale ale poluării mediului și cataliza |
| | | SCURTE COMUNICĂRI |
| L.LITERAT | 921-922 | Asupra unor corelații privind regimul, viteza și dimensiunea particulelor în analiza sedimentometrică |
| S.MATEI și L.LENȚA | 923-924 | Utilizarea catalizei prin transfer interfazic la O-metilarea esterilor acidului salicilic |

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ: PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ȘI MEDICAMENTE NATURALE NOI

Biotehnologie 925 ● Brevete 887, 924 ● Cronică 933 ● Recenzii 932

# CONTENTS

M.IOVU, BURHAN T al KAPAPH
**N,N'-bis(phenoxyacetyl) Phenylenediamine** 841

I. PREJMEREANU, I.SEBE , L.FLORU
**s-Triazine-$\Delta^2$-Pyrazolines Syntheses. III. Diamino-s-Triazine-$\Delta^2$-Pyrazoline** 853

R.VÂLCEANU, CHANG-MING HU,T. DEHELEAN, N. GUȘATU
**Polyethylenglycolesters of some Perfluorocarboxylic Acids** 861

I.CĂLINESCU, R. AVRAM
**1-Naphthol Production from Tetraline. III.1-Tetralone Dehydrogenation to 1-Naphtol** 865

C.G. CĂLIN, BĂRBULESCU
**Directions for Turning the Cyclohexene-2-one-1 to Higher Value** 868

I.CIOCĂZANU, D.ZĂVOIANU
**Nitriles Structure and Reactivity. Combustion and Formation Heat for Some Substitued Phenylacetonitriles** 876

R.M. ION
**A Spectrophotometric Study of the Tetraphenylporphin Photodegradation Reaction. Binary Mixtures Effect** 879

A.SZABO, V.PĂRVULESCU , C.CIOC
**Stationary Regime Effective Diffusion Coefficients Measurement** 882

G.IONIȚĂ
**Hydrophobe Catalyst for the Hydrogen - Water Exchange** 888

R.DIMA , O.FLOAREA
**Sulphur Ores Turning to Good Value. Volcanic Sulphur Burning Kinetics** 893

R.I.ȘTEFAN, G.E.BAIULESCU, M.S. IONESCU, I.ENĂCHESCU, A.A.BUNACIU, V.V. COȘOFREȚ
**Ion-Selective Membrane Electrode for Imipramine. Construction, Electroanalytycal Characterization and Pharmaceutical Application** 903

E.CHIRILĂ, MAGEARU
**Study Concerning the Analytical Control in Chemical Treatment of the Hydrogen Sulphide-and Sulphides-Containing Waters Discharged from the Prtrochemical Units** 908

C.A.COCIAȘU, G.POP, G.MUSCA
**Actual Problems in Environment Pollution and Catalysis** 912

**Short communications**

I.LITERAT
**Some Correlations about the Particles Regime, Speed and Size** 921

S.MATEI, L.LENȚA
**Interphase Transfer Catalysis Application to o-Methylation of Salicylic Acid Esters** 923

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

M.IOVU, BURHAN T al KAPAPH
**N,N'- bis(fenoxyacétyl) fenilendiamines** 841

I. PREJMEREANU, I.SEBE, L.FLORU
**Synthèses du s-triazine-$\Delta^2$-pirazolines.III. Diamino s-triazine-$\Delta^2$-pirazolines** 853

R.VĂLCEANU, CHANG-MING HU,T. DEHELEAN , N. GUȘATU
**Polyethilèneglycolesters des acides perfluorocarboxyliques** 861

I.CĂLINESCU, R. AVRAM
**L'obtention du 1-naphtol de tétraline. III. La déhydrogénation du 1-tétralone à 1-naphtol** 865

C.G. CĂLIN , BĂRBULESCU
**Directions de valorisation pour le cyclohexene-2-one-1** 868

I.CIOCĂZANU, D.ZĂVOIANU
**La structure et la réactivité des nitrites. La chaleur de combustion et de formation des fernilacétonitriles substitués** 876

R.M. ION
**L'étude spectrophotometrique de la réaction de photodegradation du tetrafenilporfine. L'Effet des mixtures binares de solvants** 879

A.SZABO, V.PĂRVULESCU, C.CIOC
**Le mésurage des coefficients effectifs de diffusion en régime stationnaire** 882

G.IONIȚĂ
**Catalyseurs hydrophobes pour l'échange isotropique hydrogène-eau** 888

R.DIMA, O.FLOAREA
**La valorisation des minerais de sulf. La cinématique du combustion de sulf contenu dans les minerais d'origine volcanique** 893

R.I.ȘTEFAN, G.E.BAIULESCU, M.S. IONESCU, I.ENĂCHESCU, A.A.BUNACIU , V.V. COȘOFREȚ
**Electrode à membrane ion-sélectif pour l'imipramine. Construction, caractérisation électroanalytique et application pharmaceutique** 903

E.CHIRILĂ, MAGEARU
**Étude concernant le control analytique dans l'épuration chimique des eaux à hydrogène sulfuré et à sulfures contenues dans les complexes ptrochimiques** 908

**Breves communications**

C.A.COCIAȘU, G.POP , G.MUSCA
**Problèmes actuelles concernant la polution du milieu et catalyse** 912

L.LITERAT
**À l'égard des corrélations concernant le régime, la vitesse et la dimension des particules** 921

S.MATEI , L.LENȚA
**L'utilisation du catalyse par transfert interphasique pour la o-methylation des esters de l'acide salicylique** 923

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s`addresser a:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

M.IOVU, BURHAN T al KAPAPH
**N,N'-Bis (Phenoxyazetyl) Phenyeldiamine** 841

I. PREJMEREANU, I.SEBE, L.FLORU
**Synthesen der s-Triazin- $\Delta^2$ - Pyrozoline.II. Diamino s-Triazin-$\Delta^2$ - Pyrozoline** 853

R.VĂLCEANU, CHANG-MING HU,T. DEHELEAN , N. GUȘATU
**Ployäthylenglygolester einiger perfluorkarboxylischen Säuren** 861

I.CĂLINESCU, R. AVRAM
**Erhaltung des 1-Naphtols aus Tetralin II. Dehydrierung des 1-Tetralons zu 1-Naphtol** 865

C.G. CĂLIN, E.BĂRBULESCU
**Trends betreffend die Verwertung des Zyklohexens-2-ons-1** 868

I.CIOCĂZANU, D.ZĂVOIANU
**Struktur und Reaktivität der Nittryle. Die Verbrennungswärme und die Bildungswärme einiger ersetzten Phenylzetonitryle** 876

R.M. ION
**Spektrophotometrisches Studium betreffend die Photodegradations-reaktion des Tetraphenylporfirins. Der Effekt der Binären Lösungsmittelmischungen** 879

A.SZABO, V.PĂRVULESCU , C.CIOC
**Ermittelung der Effecktivkoeffizienten der Diffusion im stationären Zustand** 882

G.IONIȚĂ
**Hydrophobe Katalysatoren zum Isotopischen Wechsel Wasserstoff-Wasser** 888

R.DIMA , O.FLOAREA
**Verwertung der Schwefelerze. Kinetik der Verbrennung des Schwefels aus Erz Vulkanischer Herkunft** 893

R.I.ȘTEFAN, G.E.BAIULESCU, M.S. IONESCU, I.ENĂCHESCU, A.A.BUNACIU , V.V. COȘOFREȚ
**Elektrode mit Ion-selsktivem Membran für Imipramin. Struktur electrokatalytische Charakterisierung und Pharmazeutische Anwendung** 903

E.CHIRILĂ, V.MAGEARU
Studium betreffend die analytische Kontrolle bei der chemischen Wasserreinigung zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffs und der Schwefelverbindungen aus den petrochemischen Anlagen 908

C.A.COCIAȘU, G.POP , G.MUSCA
Gegenwärtige Probleme betreffend die Umweltverschmutzung und die Katalyse 912

Kurzberichte

L.LITERAT
Einiges über die Korrelation betreffend den Zustand die Geschwindigkeit, und die Grösse der Partikel 921

S.MATEI , L.LENȚA
Anwendung der Katalyse durch interphasische Übertragung bei der o-Methylierung der Ester der Salizylsäure 923

Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

# СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, БУРХАН Т. АЛ КАПАФ
N, N' - бис феноксиацетил фенилендиамины 841

И. ПРЕЖМЕРЕАНУ, И. СЕБЕ, Л. ФЛОРУ
Синтезы *s*-триазин-$\Delta^2$-пиразолинов. III Диамино *s*-триазин-$\Delta^2$-пиразолины 853

Р.ВЭЛЧЕАНУ, ЧАНГ-МИНГ ХУ, Т.ДЕХЕЛЕАН, Н.ГУШАТУ
Полиэтиленгликозфиры перфлуоркарбоксиловых кислот 861

И.КЭЛИНЕСКУ, Р.АВРАМ
Получение 1-нафтола из тетралины. II Дегидрирование 1-тетралоны на 1-нафтол 865

К.Г.КЭЛИН, Е.БЭРБУЛЕСКУ
Варианты и спользования циклогексен-2-оны-1 868

И.ЧИОКЭЗАНУ, Д.ЗЭВОЙАНУ
Строение и реактивность нитрилов. Теплота сгорания и соединения некоторых фенилацетонитилов замещённых 876

Р.М. ИОН
Спекрофотометрическое исследование фоторазрушения тетрафенилпорфины. Эффект бинарных композиции растворителей 879

А.САБО, В.ПЫРВУЛЕСКУ, К.ЧЬЁК
Измерение эффективных коеффициентов диффузии в стационарном режиме 882

Г.ИОНИЦЭ
Гидрофобные катализаторы для изотопического обмена водород-вода 888

Р.ДУМА, О.ФЛОАРЕА
Использование серных руд. Кинетика сгорания серы из вулконической руды 893

Р.И.ШТЕФАН, Г.Е.БАЙУЛЕСКУ, М.С. ИОНЕСКУ, И.ЕНЭКЕСКУ, А.А. БУНАЧЬУ, В.В. КОШОФРЕЦ.
Электрод с мембраной ион-селектив для имипрамины. Строение, электроаналитическое характеризование и фармацевтическая накладка 903

Е.КИРИЛА, В.МАДЖЕАРУ
Исследование аналитического контрола в химической очиске сероводородных вод и с сульфидов из нефтехимических комплексов 908

К.А. КОЧИАШУ, Г.ПОП , Г.МУСКА
Злободневные вопросы загрязнения среды и катализ. Краткие сообщения 912

Краткие сообщения

Л.ЛИТЕРАТ
Корреляции относительно режима, скорости и размера частиц 921

С.МАТЕЙ, Л.ЛЕНЦА
Использование катализа путём межфазного переноса на о-метилирования эфиров салициловой кислоты 923

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

**Revista de Chimie continuă popularizarea preocupărilor și realizărilor specialiștilor firmei "HOFIGAL" privind valorificarea unor plante din flora spontană indigenă, precum și a unor plante de cultură.**

**Sunt prezentate îndeosebi plante de interes terapeutic, în actualitate pe plan mondial, reliefându-se principiile active existente, modul lor de identificare, dozare și izolare și se fac corelări între acestea și activitatea lor terapeutică.**

**Urmărind noua noastră rubrică, veți descoperi, cu siguranță, valoroase sugestii de îmbunătățire a sănătății dvs., prin utilizarea de medicamente exclusiv naturale, netoxice și la îndemâna oricui.**

**Toate acestea din farmacia *Domnului*.**

## PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ȘI MEDICAMENTE NATURALE NOI

### Afinul în tratamente fitoterapeutice

Discutate în rubrica noastră anterioară, principiile active din afin, pot fi folosite pentru tratamentul anumitor maladii în diferite formule terapeutice, menționate de literatura de specialitate [1-10], dintre care enumerăm:

*1. Diabetul*

Se recomandă formule simple sau în amestec (ceaiuri) cu conținut de afin:

a) infuzie din o linguriță de frunze la o cană de apă;

- se beau pe zi 2-3 căni călduțe

b) infuzie din două linguri de amestec, format din: 40 g frunze de afin și 60 g teci de fasole (fără semințe) la 1/2 l apă;

- se beau 3 căni pe zi înaintea fiecărei mese

c) infuzie din o lingură de amestec format din: 40 g frunze de afin, 30 g teci de fasole (fără semințe) și 20 g fructe de ienuper, la o cană de apă

- se beau 2-3 căni pe zi, călduțe, înainte de mese

d) infuzie din o lingură de amestec, format din: 60 g frunze de afin, 30 g teci de fasole (fără semințe), 20 g de mesteacăn și 10 g frunze de urzică, la o cană de apă;

- se beau 2-3 căni pe zi, călduțe, înainte de mese

e) infuzie din 3 lingurițe de amestec, format din: 15 g frunze de afin, 45 g teci de fasole (fără semințe, 15 g frunze dud și 10 g frunze de nuc, la 1/2 l apă;

- se bea călduț, fracționat în trei reprize, înainte de mese

Acțiunea hipoglicemică se datorează în principal conținutului în neomirtilină și mirtilină a frunzelor de afin, apreciată de unii specialiști ca " insulină vegetală". La aceasta, în amestecurile recomandate se asociază aminoacizii din tecile de fasole, uleiul volatil din frunzele de nuc și substanțele active din frunzele de dud și urzică.

Ienuperul și mesteacănul au un aport diuretic - depurativ, formulele respective recomandându-se atunci când situația cere o diureză mai accentuată.

*2. Diaree - Enterocolită*

Se recomandă formule simple sau în amestec (ceaiuri) pentru persoanele suferind și de diabet:

a) infuzie din o linguriță frunze de afin la o cană de apă;

- se beau 2-3 căni pe zi

b) decoct din o lingură fructe de afin uscate și zdrobite, la o cană de apă, după care se strecoară prin presare;

- se beau 2-3 căni pe zi

c) macerat din două linguriițe de fructe de afin uscate și zdrobite, în 500 ml apă fiartă și răcită, care se lasă în repaos 8 h după care se strecoară prin presare;

- cantitatea de lichid rezultată se bea în decursul unei zile

d) infuzie din o lingură de amestec format din: 25 g frunze de afin, 25 g de troscot, 25 g frunze de nuc, 15 g de mentă și 15 g de coada șoricelului

- se beau 2-3 căni pe zi

Efectul antidiareic şi antienterocolitic este conferit frunzelor şi fructelor de afin prin acţiunea astringentă a taninului conţinut, care la nivelul celulelor tractului intestinal şi al florei patogene, precipită proteinele din mucoasele acestora, diminuând acţiunea substanţelor toxice şi iritante, fapt ce evidenţiază caracterul antiseptic al afinului.

Amestecul de plante recomandate, măreşte acţiunea antiseptică şi antiinflamatoare gastro-intestinală - troscotul şi menta prin conţinutul de tanin, nucul prin conţinutul de fenoli, juglonă şi hidrojuglonă, iar coada şoricelului prin conţinutul de uleiuri volatile.

*3. Uremia*

Se recomandă formulele simple sau în amestec (ceaiuri) pentru persoanele suferinde de diabet:

a) infuzie din o linguriţă de frunze de afin la o cană de apă;

- se beau 2-3 căni pe zi

b) infuzie de amestec format din: 30 g frunze de afin, 30 g fructe de cătină, 30 g de ciumărea şi 10 g de frunze de mesteacăn;

- se beau 1-2 căni pe zi, timp de cel puţin o lună.

Acţiunea diuretică şi antiseptică a afinului asupra aparatului urinar este imprimată, printre altele, de arbutozidă şi hidrochinonă la care se adaugă ciumareaua ca diuretic; mesteacănul prin betrilazidă şi alte principii active se asociază la creşterea diurezei, având un aport depurativ în eliminarea compuşilor azotaţi (acid uric), a colesterolului şi a altor produse toxice din organism.

*4. Infecţii urinare (pielete, nefrită, metrite etc)*

Cu efecte similare, se pot utiliza formulele fitoterapeutice, recomandate în cazul uremiei.

*5. Ateroscleroza*

Se recomandă:

• decoct din o linguriţă de fructe de afin uscate şi zdrobite, la o cană de apă fiartă 5 min şi apoi infuzată 15 minute, după care se strecoară prin presare;

- se beau 3 căni pe zi.

Eficienţa constă în conţinutul de antociani din fructele de afin, care au proprietăţi vasoprotectoare, contribuind la mărirea rezistenţei pereţilor vasculari, la diminuarea permeabilităţii capilare şi la tonifierea sistemului nervos.

*6. Hipertensiune*

Se foloseşte cu efecte benefice, formula recomandată pentru ateroscleroză.

*7. Creşterea activităţii vizuale*

Constă în stimularea puterii de adaptare a ochiului de la lumină la întuneric, precum şi la dezvoltarea capacităţii vizuale.

Se recomandă:

• fructe de afin coapte proaspete (la nevoie şi uscate); se consumă 2-3 linguriţe de 2-3 ori pe zi, timp de 20 zile pe lună.

Efectul se datorează conţinutului de antocian din fructele de afin, care intervine în procesul de reglare a tulburărilor vasculare retiniene, îmbunătăţind acuitatea vizuală a minierilor, aviatorilor, conducătorilor auto.

*8. Faringo - amigdalită, stomatite, gingivite şi afte*

Se recomandă:

• decoct dintr-o cantitate de fructe de afin uscate, echivalentă cu cât se poate lua într-o mână, care se pun într-un litru de apă, se fierbe până ajunge la jumătate;

- se face gargară, la intervale de timp determinate de evoluţia inflamaţiei.

În cazul aftelor se pot folosi fructe de afin proaspete coapte, care se mestecă, după care se elimină.

## Bibliografie


1. VALNET, Y., Tratamentul bolilor prin legume, fructe şi cereale: Ed. Garamond, Bucureşti, 1994
2. BEGNINI, R. Pianti medicinali farmacologia e terapia, vol. II Inverno de la Befa Milano, 1964
3. DUMITRU, E, şi DUMITRU, R., Terapia naturalistă, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1992
4. MOCANU, Ş. Farmacia naturii Ed. Militară, Bucureşti, 1993
5. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşi, 1986
6. BUJOR, O., şi ALEXAN, M., Plante medicinale şi aromatice de la A la Z, Ed. Recoop, Bucureşti 1984
7. RADU, A., şi ANDRONESCU E., Vademecum fitoterapic, Ed. medicală, 1984
8. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M., şi ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, Bucureşti, 1988
9. ALEXANDRIN PEIULESCU, M., POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, Bucureşti, 1978
10. CONSTANTINESCU, Gr., HAŢIEGANU, M., Plante medicinale, Ed. Medicală, 1979


LILIANA MANEA

MIRCEA IOVU
BURHAN T. al KAPAPH

# N,N'-bis (fenoxiacetil) fenilendiamine

C.Z.: 547. 551. 4

*Starting from the finding that the aryloxyacetarylides have an intersting biological activity for the therapeutics, it was assessed that the compounds containing twice the aryloxyacetamide group, should have similar porperties too.*

*To check this hypothesis 33 N,N'-bis(aryloxyacetyl) phenylenediamines - new compounds-were synthesized by condensing the anhydrous sodium phenoxides with the three (o-, m- and p-) isomers of N,N'-bis(chloroacetyl)phenylenediamine.*

*The IR, UV and H-RMN spectral analyses confirmed the molecular structure deduced from the synthesis chemical equations data.*

Dintre 2-ariloxi-N-arilacetamide, 2-fenoxi-N-fenilacetamida a fost sintetizată de foarte multă vreme prin încălzirea acidului fenoxiacetic cu anilină[1], prin încălzirea acidului fenoxiacetic cu izocianat de fenil [2] sau prin încălzirea esterului fenilic al acidului fenoxiacetic cu anilină[3]. Randamente foarte bune se obţin dacă se foloseşte anilida acidului cloracetic sau bromacetic şi un fenoxid alcalin[4].

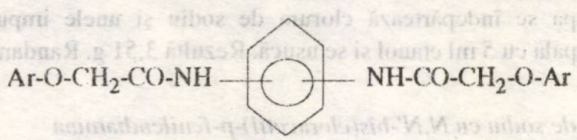
Reacţia acidului fenoxiacetic cu anilina a fost reluată de Hadge şi Richardson[5] în prezenţă de difenilsulfură.

2-Fenoxi-N-fenilacetamida provoacă hipoglicemie la animale de experienţă [6] şi inhibă activitatea unor enzime [7,8].

Recent a fost sintetizat un număr mare de 2-ariloxi-N-(2,6-dimetil) fenilacetamide [9], de formulă generală : Ar-O-$CH_2$-CO-NH-Ar din care unele s-au dovedit a avea o acţiune anestezică locală de suprafaţă, de 18 - 73% din cea a lidocainei, o acţiune anestezică de conducere de 45 - 15 % din cea a procainei şi de 31 - 10% din cea a lidocainei, ca şi o acţiune antifibrilantă ce depăşeşte cu 225-166% pe cea a lidocainei. S-a constatat că cei mai activi dintre amidoeteri sunt cei care au pe nucleul fenoxidic un substituent în poziţia *para* [10].

**Sinteza N,N' - bis(fenoxiacetil) fenilendiaminelor**

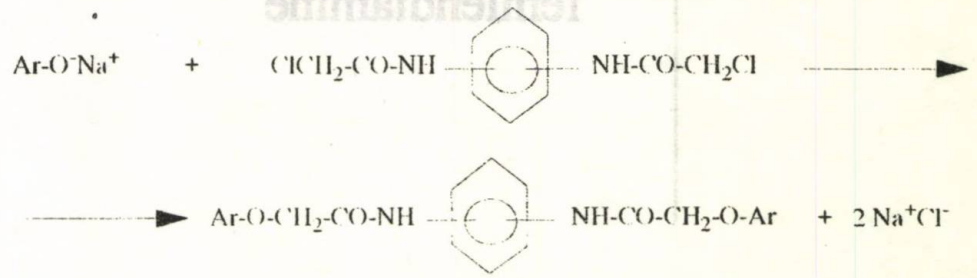
Aceste constatări au determinat trecerea la sintetizarea unor bis-amidoeteri, care să conţină două grupe 2-aril-oxi-acetamino- grefate pe acelaşi nucleu benzenic, de formulă generală,




compuşi nedescrişi în literatura de specialitate.

Prof.dr.chim. MIRCEA IOVU şi dr.chim.BURHAN T. al KAPAPH, Universitatea de Medicină şi Farmacie, Bucureşti

Pentru sinteza noilor bisamidoeteri s-a ales calea condensării fenoxizilor de sodiu cu biscloracetilfenilendiaminele (izomerii *o*-, *m*- şi *p*-) folosite la condensare cu amine [11, 12].




Fenoxizii de sodiu (sau de potasiu) anhidri au fost obţinuţi prin tratarea fenolilor dizolvaţi într-un alcool inferior, cu hidroxid de sodiu (sau de potasiu), la încălzire la reflux până la completa reacţie a hidroxidului alcalin, urmată de distilarea azeotropă a apei rezultate din reacţie sub forma unui azeotrop ternar, apă-alcool-hidrocarbură aromatică mononucleară.

$$Ar\text{-}OH + NaOH \rightarrow Ar\text{-}O^{-}\,Na^{+} + H_2O$$

Fenoxizii alcalini rămân sub forma unui precipitat fin în hidrocarbura aromatică, care ulterior serveşte şi ca mediu de reacţie pentru faza următoare de condensare cu biscloracetilfenilendiaminele, în cazul izomerilor *orto* şi *meta*. Pentru obţinerea izomerilor *para*, biscloracetil-*p*-fenilendiamina a fost dizolvată în N-metilpirolidonă la cald, iar soluţia obţinută s-a adăugat fenoxidului alcalin anhidru (în suspensie în alcool-benzen).

Reacţia de condensare a fenoxizilor alcalini cu biscloracetilfenilendiamine se produce prin atacul nucleofil al ionilor fenoxizi asupra atomilor de carbon legaţi de atomii de clor.

Durata reacţiei este mare, 6 h, deşi reacţiile de substituţie nucleofilă de acest tip decurg cu viteze mari, întrucât una din materiile prime, fenoxidul alcalin, este insolubil.

După 6 h de încălzire la 65°C în cazul izomerilor *orto* şi *para*, se răceşte şi se filtrează. Precipitatul de pe filtru se spală de mai multe ori cu apă pentru îndepărtarea clorurii de sodiu şi a urmelor de fenol sau fenoxid. Amidoeterii din această grupă sunt puţin solubili în solvenţii uzuali şi din această cauză dificil de recristalizat. Purificarea lor se face prin fierbere cu metanol, filtrare şi spălare cu metanol.

În cazul izomerilor *para*, amestecul de reacţie se tratează cu apă când precipită N,N'-bis(ariloxiacetil)-*p*-fenilendiaminele care se separă prin filtrare, se spală pe filtru cu apă pentru îndepărtarea completă a clorurii de sodiu. Purificarea se realizează prin fierberea produsului cu metanol, filtrare şi spălare cu metanol.

Randamentele sunt bune, fiind cuprinse între 54,6 şi 80%.

Dintre fenoli a fost folosit fenolul, *o*-, *m*- şi *p*- cresolul, 2,5-dimetilfenolul, 2,6-dimetilfenolul, timolul, gaiacolul, p-hidroxibifenilul, *o*- şi *p*-clorfenolul, 2,4-diclorfenolul, 2,4,6-triclorfenolul şi 2,4-dibromfenolul.

*Condensarea 4-clorfenoxidului de sodiu cu N,N'-bis(cloracetil)-m-fenilendiamina*

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 2,56 g 4-clorfenol (1/50 moli), 0,8 g NaOH (1/50 moli) şi 30 ml etanol. Se încălzeşte la reflux până la completa reacţie a hidroxidului de sodiu (timp de o oră) după care se adaugă 5 ml de benzen şi se distilează azeotrop apa de reacţie.

Peste fenoxidul de sodiu aflat parţial dizolvat în soluţia etanolică, parţial în suspensie se adaugă 2,61 g N,N' - bis (cloracetil)-*m*-fenilendiamina (1/100 moli) şi se încălzeşte la reflux timp de 5 h. Se distilează jumătate din solvent, se răceşte şi apoi se filtrează, când pe filtru rămân N,N'-bis(4-clorfenoxiacetil)-*m*-fenilendiamina şi clorura de sodiu.

Prin spălare cu apă se îndepărtează clorura de sodiu şi unele impurităţi (materii prime sau intermediari). În final se spală cu 5 ml etanol şi se usucă. Rezultă 3,51 g. Randament 78,87%. Temperatura de topire 202-204°C.

*Condensarea fenoxidului de sodiu cu N,N'-bis(cloracetil)-p-fenilendiamina*

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 1,88 g fenol (1/50 moli), 0,8 g hidroxid de sodiu (1/50 moli) şi 30 ml etanol. Se încălzeşte cu un radian de infraroşii la reflux până la totala reacţie a hidroxidului de sodiu cu fenolul. Se adaugă apoi 5 ml benzen, se schimbă refrigerentul cu unul descendent şi se distilează 10 ml amestec azeotrop ce conţine şi apă. Se adaugă 2,61 g N,N'-bis(cloracetil)-*p*-fenilendiamină (1/100 moli)dizolvată în 10 ml N-metilpirolidonă (la cald).

Se montează refrigerentul ascendent şi se încălzeşte la reflux timp de 4 h. După răcire se adaugă 30 ml apă, când precipită N,N'-bis(fenoxiacetil)-*p*-fenilendiamina. Amestecul de reacţie se filtrează pe un filtru $G_1$ şi se spală de mai multe ori cu apă pentru îndepărtarea clorurii de sodiu şi a urmelor de fenoxid.

Precipitatul se purifică prin fierbere cu apă şi apoi cu metanol. După uscare rezultă 2,98 g. Randament 79,29.T.t. 228°.

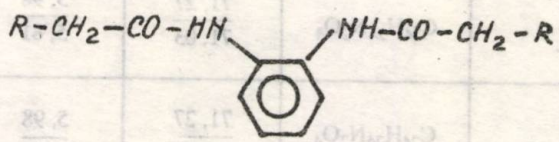
Celelalte N,N'-bis(ariloxiacetil) fenilendiamine se obţin după unul din procedeele descrise. Pentru izomerii *para* s-a folosit ultimul procedeu pentru a solubiliza materia primă, N,N'-bis(cloracetil)-*p*-fenilendiamina.

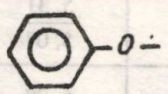
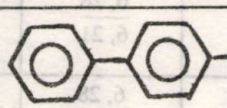
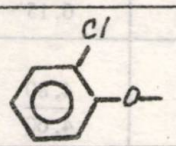
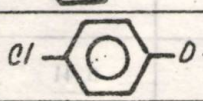
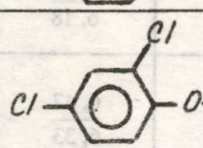
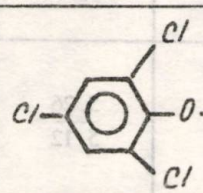
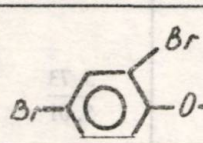
**Proprietăţi fizice**

În tabelele 1-3 sunt trecute formulele de structură, formulele moleculare, rezultatele analizei elementare cantitative şi temperaturile de topire ale noilor compuşi.

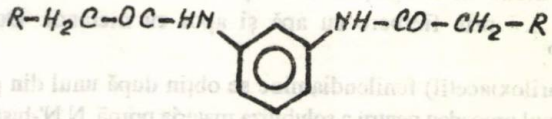
Toţi amidoeterii sunt compuşi solizi cu temperaturi de topire ridicate, care depind de natura substituenţilor de pe nucleul fenoxil, de poziţia lor şi mai ales de poziţia pe nucleul fenilendiaminei (central, *o*-, *m*- sau *p*-).

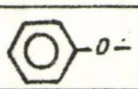
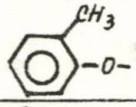
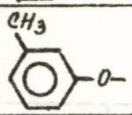
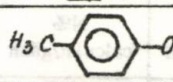
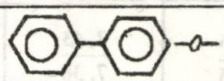
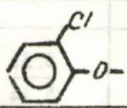
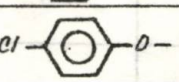
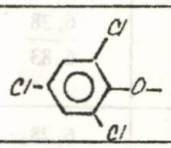
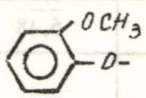
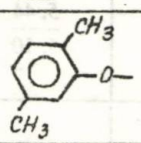
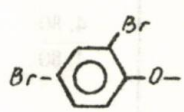
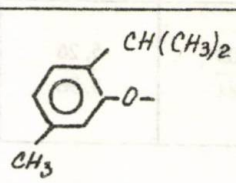
**Tabelul 1**



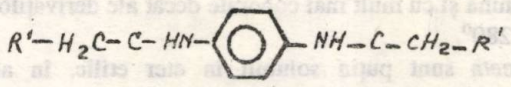

| | Formula structurală, R | Formula moleculară | C% calculat/găsit | H% calculat/găsit | N% calculat/găsit | T.t., °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. |  | $C_{22}H_{20}N_2O_4$ | 70, 28 / 70, 32 | 5, 35 / 5, 65 | 7, 43 / 7, 38 | 170-172 |
| 2. |  | $C_{34}H_{26}N_2O_4$ | 77, 55 / 77, 08 | 4, 97 / 5, 09 | 5, 31 / 5, 14 | 280 |
| 3. |  | $C_{22}H_{18}N_2Cl_2O_4$ | 59, 32 / 59, 89 | 4, 07 / 4, 75 | 6, 28 / 6, 83 | 138 |
| 4. |  | $C_{22}H_{18}N_2Cl_2O_4$ | 59, 32 / 59, 59 | 4, 07 / 4, 65 | 6, 28 / 6, 18 | 146 |
| 5. |  | $C_{22}H_{16}N_2Cl_4O_4$ | 51, 34 / 51, 43 | 3, 13 / 3, 39 | 5, 44 / 5, 10 | 172 |
| 6. |  | $C_{22}H_{14}N_2Cl_6O_4$ | 45, 27 / 44, 78 | 2, 42 / 3, 29 | 4, 80 / 4, 80 | 175-178 |
| 7. |  | $C_{22}H_{16}N_2O_4$ | 49, 63 / 49, 01 | 3, 03 / 3, 84 | 5, 26 / 5, 96 | 168 |

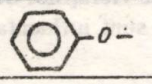
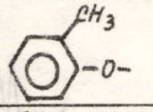
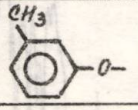
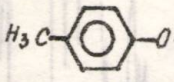
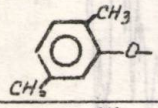
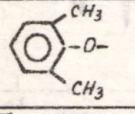
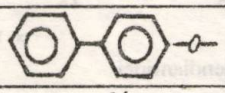
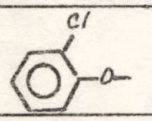
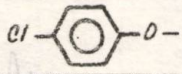
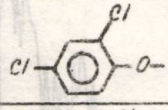
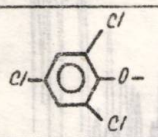
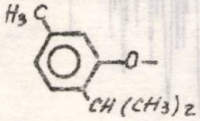
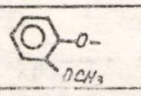
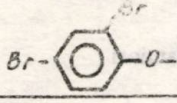
**Tabelul 2**




| Formula structurală, R | | Formula moleculară | Analiza elementară | | | T.t., °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C% calculat/găsit | H% calculat/găsit | N% calculat/găsit | |
| 1 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1. |  | $C_{22}H_{20}N_2O_4$ | 70, 28 / 70, 32 | 5, 35 / 5, 65 | 7, 43 / 7, 38 | 161-163 |
| 2. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 27 / 71, 03 | 5, 98 / 5, 81 | 6, 92 / 6, 87 | 118 |
| 3. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 27 / 70, 80 | 5, 98 / 6, 29 | 6, 92 / 6, 62 | 120 |
| 4. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 27 / 71, 62 | 5, 98 / 5, 60 | 6, 92 / 6, 42 | |
| 5. |  | $C_{34}H_{28}N_2O_4$ | 77, 55 / 77, 28 | 4, 97 / 5, 11 | 5, 31 / 5, 07 | 212 |
| 6. |  | $C_{22}H_{18}N_2Cl_2O_4$ | 59, 32 / 58, 88 | 4, 07 / 4, 10 | 6, 28 / 6, 21 | 182 |
| 7. |  | $C_{22}H_{18}N_2Cl_2O_4$ | 59, 32 / 59, 89 | 4, 07 / 4, 35 | 6, 28 / 6, 15 | 202-204 |
| 8. |  | $C_{22}H_{14}N_2Cl_6O_4$ | 45, 28 / 44, 99 | 2, 42 / 3, 97 | 4, 80 / 4, 60 | 210-212 |
| 9. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_6$ | 66, 02 / 66, 78 | 5, 54 / 6, 21 | 6, 41 / 6, 18 | 280 |
| 10. |  | $C_{26}H_{28}N_2O_4$ | 72, 18 / 71, 93 | 6, 53 / 6, 14 | 6, 47 / 6, 33 | 187 |
| 11. |  | $C_{22}H_{16}N_2Br_4O_4$ | 49, 63 / 49, 16 | 3, 03 / 3, 10 | 5, 26 / 5, 12 | 184-186 |
| 12. |  | $C_{30}H_{36}N_2O_4$ | 73, 72 / 72, 99 | 7, 43 / 6, 59 | 5, 73 / 5, 01 | 151 |

**Tabelul 3**



| Formula structurală, R | | Formula moleculară | Analiza elementară | | | T.t., $^0C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C% calculat/găsit | H% calculat/găsit | N% calculat/găsit | |
| 1 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1. |  | $C_{22}H_{20}N_2O_4$ | 70, 28 / 70, 14 | 5, 35 / 5, 52 | 7, 43 / 7, 36 | 228 |
| 2. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 27 / 71, 34 | 5, 98 / 5, 63 | 6, 92 / 6, 88 | 251 |
| 3. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 25 / 71, 58 | 5, 98 / 6, 07 | 6, 92 / 6, 82 | 182 |
| 4. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_4$ | 71, 28 / 70, 91 | 5, 98 / 5, 87 | 6, 22 / 6, 88 | infuzibil până la $260^0$ |
| 5. |  | $C_{26}H_{28}N_2O_4$ | 72, 18 / 71, 83 | 6, 53 / 6, 02 | 6, 49 / 6, 23 | - " - |
| 6. |  | $C_{26}H_{28}N_2O_4$ | 72, 18 / 71, 93 | 6, 53 / 6, 14 | 6, 47 / 6, 33 | 198 |
| 7. |  | $C_{34}H_{28}N_2O_4$ | 77, 55 / 77, 24 | 4, 97 / 5, 20 | 5, 31 / 5, 42 | 260 |
| 8. |  | $C_{22}H_{18}N_2O_4Cl_2$ | 59, 32 / 58, 92 | 4, 07 / 4, 52 | 6, 28 / 6, 01 | 257 |
| 9. |  | $C_{22}H_{18}N_2O_4Cl_2$ | 59, 32 / 59, 02 | 4, 07 / 4, 50 | 6, 28 / 6, 43 | 260 |
| 10. |  | $C_{22}H_{16}N_2Cl_4O_4$ | 51, 18 / 51, 40 | 3, 48 / 3, 73 | 5, 42 / 5, 39 | 260 |
| 11. |  | $C_{22}H_{14}N_2Cl_6O_4$ | 45, 28 / 44, 92 | 2, 42 / 2, 91 | 4, 08 / 4, 64 | 260 |
| 12. |  | $C_{30}H_{36}N_2O_4$ | 78, 72 / 73, 31 | 7, 43 / 7, 09 | 5, 73 / 5, 39 | 201-203 |
| 13. |  | $C_{24}H_{24}N_2O_6$ | 66, 02 / 66, 69 | 5, 54 / 5, 11 | 6, 41 / 6, 27 | 195 |
| 14. |  | $C_{22}H_{16}N_2Br_4O_4$ | 49, 63 / 49, 21 | 3, 03 / 3, 80 | 5, 20 / 5, 55 | 245 |

Derivații de la *o*-fenilendiamină au în general temperaturi de topire cu puțin mai coborâte decât cei derivați de la *m*-fenilendiamină și cu mult mai coborâte decât ale derivaților de la *p*-fenilendiamină dintre care unii se topesc la peste 280°.

Izomerii *orto* și *meta* sunt puțin solubili în eter etilic, în alcooli, dimetilformamidă, N-metilpirolidonă; insolubili în hidrocarburi.

Izomerii *para* se dizolvă puțin numai în N-metilpirolidonă și dimetilformamidă.

**Caracterizări spectrale**

*Spectre de rotație-vibrație*

În spectrele infraroșii ale N,N'-bis(ariloxiacetil)-fenilendiaminelor ca și în cele ale N,N'-bis(aminoacetil)-fenilendiaminelor sunt prezente benzile de absorbție datorate vibrațiilor de valență νN-H. Acestea se află la valori diferite la cele trei clase de izomeri, valori care sunt influențate și de natura radicalului ariloxi.

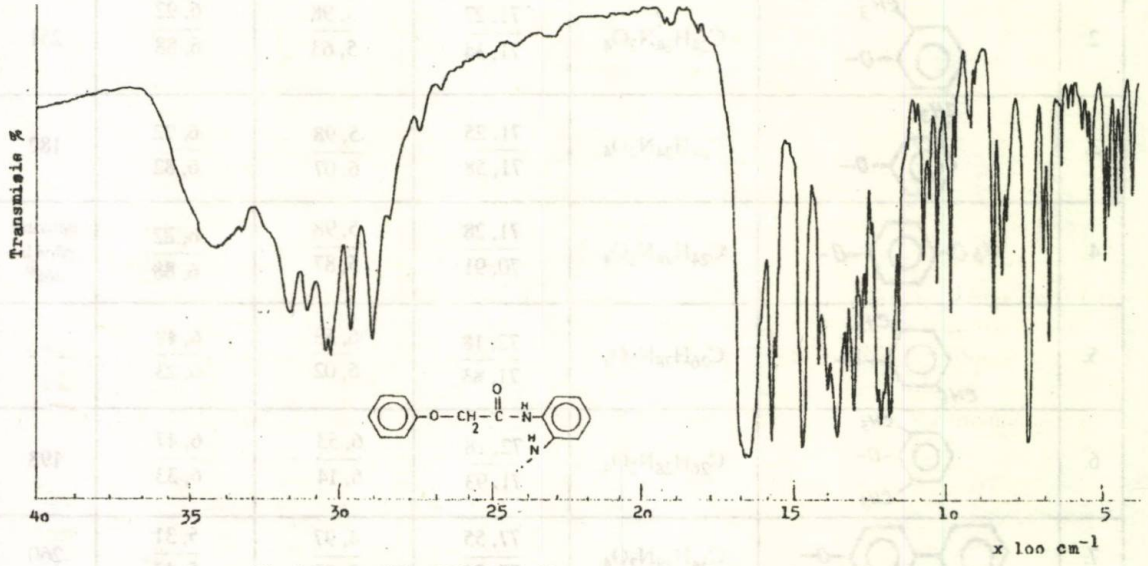



Fig.1.Spectrul IR al N,N'-bis (4-morfolinoacetil) *m*-fenilendiaminei

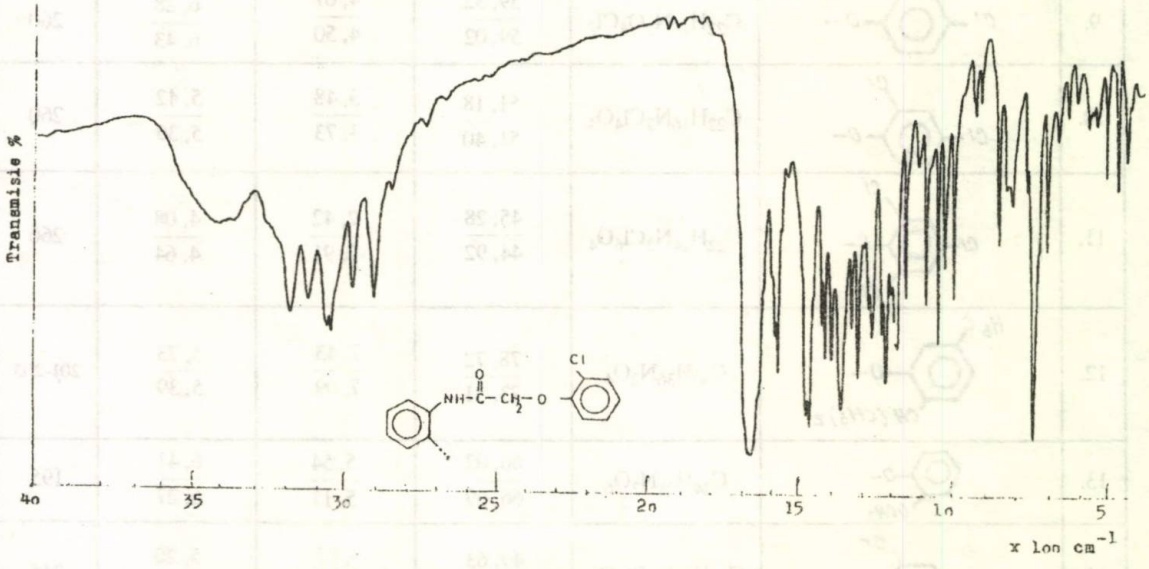



Fig.2. Spectrul IR al N,N'-bis (4-morfolinoacetil) *p*-fenilendiaminei

N,N'-bis(2-ariloxiacetil)-*o*-fenilendiaminele prezintă în spectrele înregistrate la pastile cu bromură de potasiu o bandă lată de absorbție de intensitate medie, datorată vibrațiilor cu un maxim de absorbție la 3425 $cm^{-1}$ și altul la 3340 $cm^{-1}$ (fig.1). Cele două maxime de absorbție pot fi atribuite existenței celor două forme *trans* și *cis* din care predomină forma *trans* de la frecvențe mai mari.

Existența acestor benzi de absorbție demonstrează faptul că deși s-a lucrat în stare solidă(cu pastile cu KBr), există la izomerii *orto*, datorită împiedicărilor sterice, și grupe amidă neasociate.

Vibrațiilor de valență νN-H din grupele amidă asociate le corespund trei benzi în loc de două cât se citează în literatură pentru arilamide [13]. De exemplu în spectrul N,N'-bis(fenoxiacetil)-*o*-fenilendiaminei (fig.1) cele trei benzi se află la 3180, 3134 și 3072, 3056 $cm^{-1}$. Ultima bandă prezintă dicroism. Existența a trei benzi în loc de două, cum a fost pusă în evidență la mono-fenoxiacetarilide [9], arată că la izomerii *orto* ai N,N'-bis(fenoxiacetil) fenilendiaminelor, cele două grupe amidă nu sunt echivalente. Existența unui substituent pe nucleul fenoxidic, de exemplu clor, în poziția *orto* nu determină schimbări în structura grupelor amidă care să fie reflectate de spectrul în infraroșu (fig. 2).

Existența a doi substituenți pe nucleul fenoxidic (doi atomi de clor) reduce posibilitatea asocierilor moleculare, fapt ce se reflectă în schimbarea raportului intensităților benzilor de absorbție corespunzătoare grupelor amidă neasociate și asociate. De exemplu intensitatea benzilor corespunzătoare vibrațiilor νN-H din grupele amidă neasociate în spectrul N,N'-bis(fenoxiacetil-*o*-fenilendiaminei este mai mică decât a celor neasociate (fig.1), în timp ce în spectrul N,N'-bis(2,4-diclorfenoxiacetil)-o-fenilendiaminei intensitatea corespunzătoare benzilor grupelor neasociate de la 3378 și 3360 $cm^{-1}$ este mai mare decât a celor corespunzătoare grupelor asociate de la 3236 și 3195 $cm^{-1}$.

Asocierea moleculară prin legături de hidrogen (în stare solidă) este aproape complet împiedicată în cazul unor substituenți voluminoși ca în cazul N,N'-bis(4-bifeniloxiacetil)-*o*-fenilendiaminei în al cărui spectru există o singură bandă de absorbție cu un maxim de absorbție la 3412 $cm^{-1}$.

Spectrele izomerilor *meta* indică identitatea celor două grupe amidă de pe moleculă prin numărul redus de benzi de absorbție datorat vibrațiilor de valență νN-H. O grupă metil pe nucleul fenoxidic în poziția 3 (fig.3) prezintă o mai puternică asociere a moleculelor decât o grupă metil în poziția 2. Intensitatea benzii corespunzătoare νN-H, asociat din spectrul N,N'-bis(3-metilfenoxiacetil)-*m*-fenilendiaminei de la 3326 $cm^{-1}$ (fig.3) este mai mare decât a N,N'-bis(2-metilfenoxiacetil)-*m*-fenilendiaminei de la 3272 $cm^{-1}$. Existența a două grupe metil pe nucleul fenoxidic face imposibilă asocierea moleculelor prin legături de hidrogen, spectrul infraroșu posedând o singură absorbție la 3400 $cm^{-1}$, corespunzător νN-H a moleculelor neasociate. Când substituentul se află în poziția 4 pe inelul fenoxidic, chiar când este voluminos, cum este radicalul fenil ca în molecula N,N'-bis(4-bifeniloxiacetil)-*m*-fenilendiaminei, asocierea moleculară este posibilă, ceea ce nu se întâmplă la izomerul *orto*.

Constatările făcute la spectrele izomerilor meta sunt în general valabile și pentru izomerii *para*.

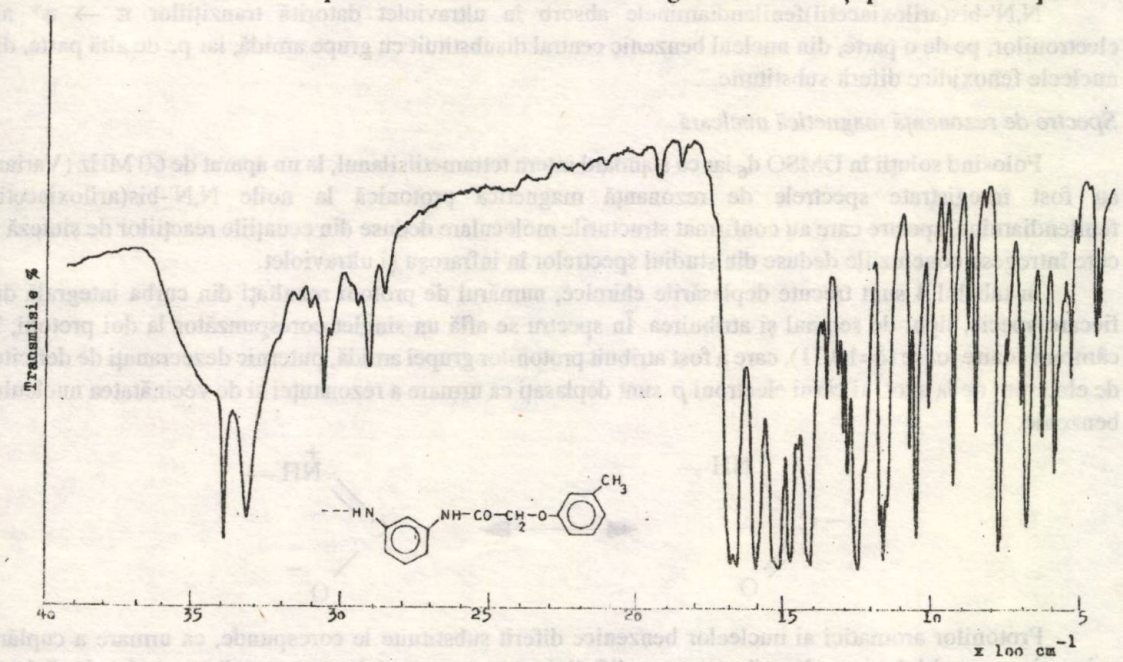



Fig. 3. Spectrele UV ale N,N'-bis (4-morfolinoacetil) *o*-, *m*- și *p*- fenilendiaminelor

Trecerea de la un izomer *meta* la un izomer *para* este însă însoțită și de deplasare a maximelor de absorbție. De exemplu în spectrul N.N'-bis(4-bifeniloxiacetil)-*p*-fenilendiaminei cele două benzi datorate νN-H neasociate se află la 3430 și 3371 $cm^{-1}$ față de 3390 și 3297 $cm^{-1}$ la izomerul *meta*.

Benzile datorate vibrațiilor de valență νC-H din grupele $-CH_2-$, antisimetrică și simetrică sunt ușor de pus în evidență la compușii care nu conțin grupe alchil în moleculă și se află constant, respectiv la 2909 și 2850 $cm^{-1}$.

Grupele amidă sunt puse în evidență de prezența benzilor de absorbție caracteristice în regiunea 1700-1470 $cm^{-1}$ ca și în cazul N,N'-bis(aminoacetil) fenilendiaminelor și pentru aceleași motive [11,12] absorbțiile datorate vibrațiilor de valență νC=O din grupa amidă se produc la izomerii *orto* și *para* la 1666 ± 10 $cm^{-1}$, valori mai mici ale numerelor de undă, decât la izomerii *meta* 1682 ± 6 $cm^{-1}$.

La izomerii *meta*, care conțin câte o grupă metil pe nucleele fenoxidice, banda este scindată clar, având două maxime la 1680 și 1668 $cm^{-1}$ (fig.3), iar la alții banda este lată (fig.2).

Banda amidă II, datorată vibrației de deformație a legăturii δN-H este mai puțin intensă și mai îngustă decât banda amidă I și se află la 1515 ± 10 $cm^{-1}$ pentru toți compușii din cele trei serii de izomeri. Această bandă este cuprinsă în banda datorată vibrației legăturii υC ⋯ C din nucleele benzenice mai intense cu maxim de absorbție 1485 ± 3 $cm^{-1}$.

Banda amidă III datorată vibrației de valență a legăturii υC-N cuplată cu o vibrație N-H are o intensitate medie și este prezentă în toți izomerii la 1300 ± 6 $cm^{-1}$.

Altă bandă datorată vibrațiilor de valență υC ⋯ C se află la 1600 $cm^{-1}$, care la unii amidoeteri este scindată. La unii compuși are o intensitate comparabilă cu a benzii amidă I, sau chiar mai intensă.

A treia bandă datorată υC ⋯ C de intensitate medie se află la 1440 $cm^{-1}$.

Caracteristică pentru noii amidoeteri este banda datorată vibrațiilor antisimetrice ale legăturilor C-O eterice, foarte intensă. Această bandă are poziții diferite, în funcție de efectul +I al radicalilor alchil substituiți pe nucleul benzenic legat eteric. Când acesta nu este substituit, sau este substituit cu un singur radical metil, banda datorată vibrației antisimetrice se află la 1235 $cm^{-1}$, iar cea corespunzătoare vibrației simetrice, mai puțin intense, la 1060 $cm^{-1}$. Prezența substituenților cu efect +I, ca în derivații de la timol, determină efecte batocrome și totodată o slăbire a intensității benzilor.

*Spectre electronice*

N,N'-bis(ariloxiacetil)fenilendiaminele fiind foarte puțin solubile, sau insolubile (izomerii *para*) în solvenți uzuali folosiți la înregistrarea spectrelor în ultraviolet nu au putut fi efectuate măsurători cantitative ale absorbției în ultraviolet la această clasă de compuși.

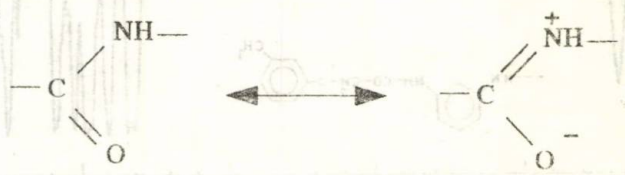
Folosind eterul etilic ca solvent, s-au putut înregistra spectrele unor bisamidoeteri, îndeosebi la izomerii *orto* și *para*.

N,N'-bis(ariloxiacetil)fenilendiaminele absorb în ultraviolet datorită tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale electronilor, pe de o parte, din nucleul benzenic central disubstituit cu grupe amidă, iar pe de altă parte, din nucleele fenoxidice diferit substituite.

*Spectre de rezonanță magnetică nucleară*

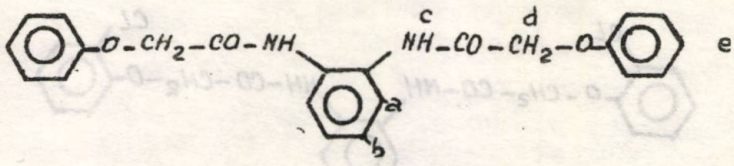
Folosind soluții în DMSO $d_6$ iar ca standard intern tetrametilsilanul, la un aparat de 60 MHz (Varian) au fost înregistrate spectrele de rezonanță magnetică protonică la noile N,N'-bis(ariloxiacetil) fenilendiamine, spectre care au confirmat structurile moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor de sinteză și care întregesc concluziile deduse din studiul spectrelor în infraroșu și ultraviolet.

În tabelul 4 sunt trecute deplasările chimice, numărul de protoni rezultați din curba integrală din fiecare specie, tipul de semnal și atribuirea. În spectru se află un singlet corespunzător la doi protoni, la câmpuri foarte joase (δ=10,71), care a fost atribuit protonilor grupei amidă, puternic dezecranați de deficitul de electroni de la azot, ai cărui electroni *p* sunt deplasați ca urmare a rezonanței și de vecinătatea nucleului benzenic.




Protonilor aromatici ai nucleelor benzenice diferit substituite le corespunde, ca urmare a cuplării apin-spin, un multiplet complex, din care este dificil de separat semnalele corespunzătoare celor două tipuri de nuclee benzenice.

**Tabelul 4**

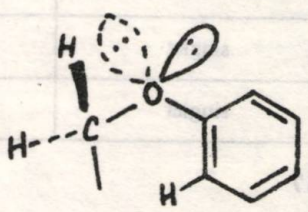


| δppm | Număr de protoni | Multiplicitate | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 10,71 | 2 | singlet | 2 |
| 7,69-6,70 | 14 | multiplet complex | a,b,c |
| 5,00 | 2 | singlet | d |
| 4,38 | 2 | singlet | d |

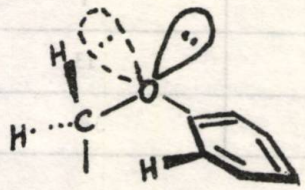
Pentru protonii celor două grupe metilen există două semnale(singleți) la câmpuri diferite (δ=5,00 și 4,38 ppm), deși la prima vedere cele două grupe metilen sunt identice. Și pentru alți amidoeteri, derivați de la *o*-fenilendiamină, se constată existența în spectrul RMN a două semnale, corespunzând fiecare la câte doi protoni. De exemplu în spectrul N,N'-bis(2-clorfenoxiacetil)-*o*-fenilendiaminei cele două semnale se găsesc la o diferență apreciabilă a valorilor deplasării chimice (5,15 și 4,36 ppm, tabelul 5).

Se remarcă faptul că la izomerii *meta* și *para* pentru protonii celor două grupe metilen există un singur semnal (tabelele 5-7) la o valoare intermediară a lui δ între cele două corespunzătoare pentru protonii grupelor din izomerii *orto*.

Nucleul benzenic nu poate fi coplanar cu atomii grupei eterice C-O-C (I) datorită interferenței pe care o are hidrogenul sau un substituent în poziția *orto* cu atomii sau grupele de atomi legați de cel de al doilea atom de carbon eteric, ci poate oscila limitat datorită legăturii π O-C, în jurul poziției în care este perpendicular pe planul format de atomii grupei eterice C-O-C, II.



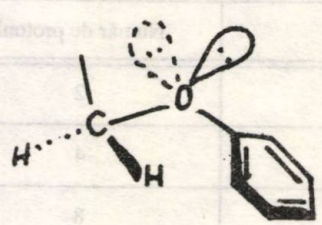
I



II

La compușii derivați de la *o*-fenilendiamină nu sunt posibile, datorită împiedicărilor sterice pentru ambele grupe eterice, orientările în care protonii grupelor metilen să se afle în zona de ecranare a atomului de oxigen eteric și nu în zona de desecranare de curentul de inel al nucleului benzenic.

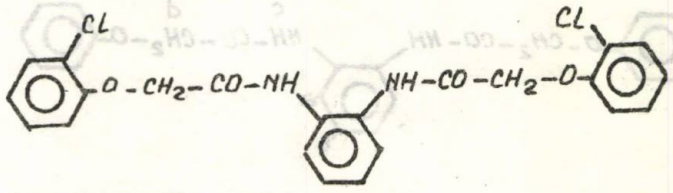
III



IV

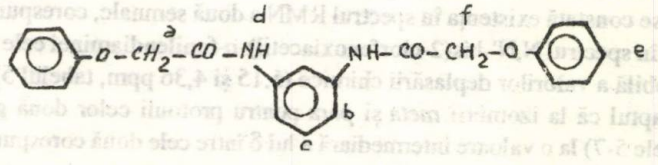
De aceea probabil că într-una din cele două grupe amidoeter ale moleculelor izomerilor *orto* atomii de hidrogen se află ca în conformația III iar cealaltă ca în conformația IV.

**Tabelul 5**



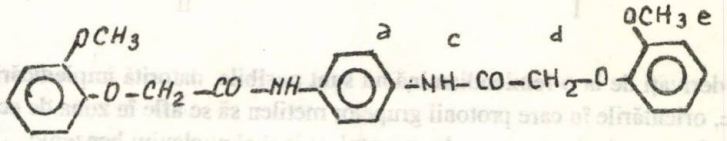

| δppm | Număr de protoni | Multiplicitate | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 10,71 | 2 | singlet | c |
| 7,75-6,88 | 12 | multiplet complex | a,b,c |
| 5,15 | 2 | singlet | d |
| 4,36 | 2 | singlet | d |

**Tabelul 6**



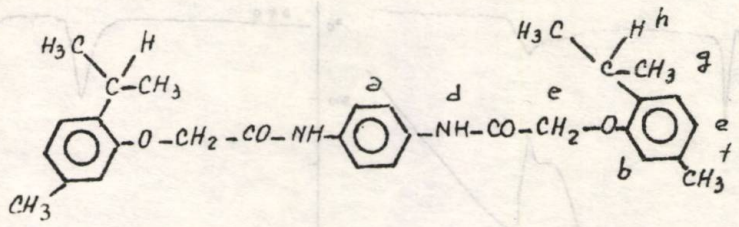

| δppm | Număr de protoni | Multiplicitate | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 10,10 | 2 | singlet | d |
| 0,01-1 | 1 | multiplet complex | a |
| 7,46-6,93 | 13 | singlet | b, c, e |
| 4,70 | 4 | singlet | f |

**Tabelul 7**




| δppm | Număr de protoni | Multiplicitate | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 10,91 | 2 | singlet | c |
| 7,63 | 4 | singlet | a |
| 7,00 | 8 | singlet | b |
| 4,72 | 4 | singlet | d |
| 3,83 | 6 | singlet | e |

**Tabelul 8**



| δppm | Număr de protoni | Multiplicitate | Atribuire |
|---|---|---|---|
| 9,98 | 2 | singlet | d |
| 7,60 | 4 | singlet | a |
| 7,03 | 2 | singlet | b |
| 6,76 | 4 | dublet | c |
| 4,68 | 4 | singlet | e |
| 2,26 | 6 | singlet | f |
| 1,26 | 12 | dublet | g |

Valorile deplasărilor chimice corespunzătoare protonilor grupelor metilen de la izomerii *meta* și *para* (de aproximativ 4,70, tabelele 6-8) reprezintă o medie între valorile deplasărilor chimice ale protonilor celor două grupe de metilen din izomerii *orto*. Aceasta duce la concluzia că la izomerii *meta* și *para* cele două conformații nu sunt rigidizate de împiedicarea sterică ca la orto.

În cazul bisamidoeterilor, care conțin pe nucleele fenoxidice grupe cu atomi de hidrogen, în spectru sunt prezente și semnalele corespunzătoare acestora. De exemplu în spectrul N,N'-bis(2-metoxifenoxiacetil)-*p*-fenilendiaminei (tabelul 7) se află un singlet la 3,83 ppm, corespunzător protonilor din grupa metoxi cei mai puțin desecranați din moleculă.

În spectrul N,N'-bis(2-izopropil)-5-metilfenoxiacetil)-*p*-fenilendiaminei sunt prezente semnalele grupelor $CH_3$ din radicalul izopropil sub formă de dublet ca urmare a cuplărilor spin-spin cu protonul h (tabelul 8).

Pentru cei doi protoni din radicalii izopropil ai căror spini cuplați cu ai celor 6 protoni vecini din grupele $CH_3$, multipletul este dificil de identificat. Probabil că se suprapune cu cel al protonilor din apa aflată în DMSO $d_5$.

Protonilor grupelor $CH_3$ de pe nucleele fenoxidice le corespunde un singlet (la δ=2,26 ppm), spinii lor necuplând cu alți spini.

**Analiza termogravimetrică**

Folosind un aparat tip Pauli-Pauli-Erdey, care înregistrează concomitent cele patru TTG, ADT și DTG, a fost cercetată comportarea la încălzire a noilor N,N'-bis(ariloxiacetil) fenilendiamine.

Urmărind derivatogramele se constată că nu se produc modificări până la temperatura corespunzătoare, schimbări de stare care au loc la temperaturi diferite la trei clase de izomeri meta. Pierderea în greutate este apoi continuă cu creșterea temperaturii și devine foarte pronunțată la 600° când are loc un proces exoterm, desigur de ardere.

De exemplu derivatograma N,N'-bis(2,4,6-triclorfenoxiacetil)-*m*-fenilendiaminei (fig.4) primul proces endoterm are loc la 215° și coincide cu temperatura de topire determinată cu ajutorul microscopului cu placă de încălzire Böetius (tabelele 1-2). Minimul corespunzător schimbării de fază de pe curba ADT nu coincide cu cel de pe curba DTG care se află la o valoare cu 25° mai mare.

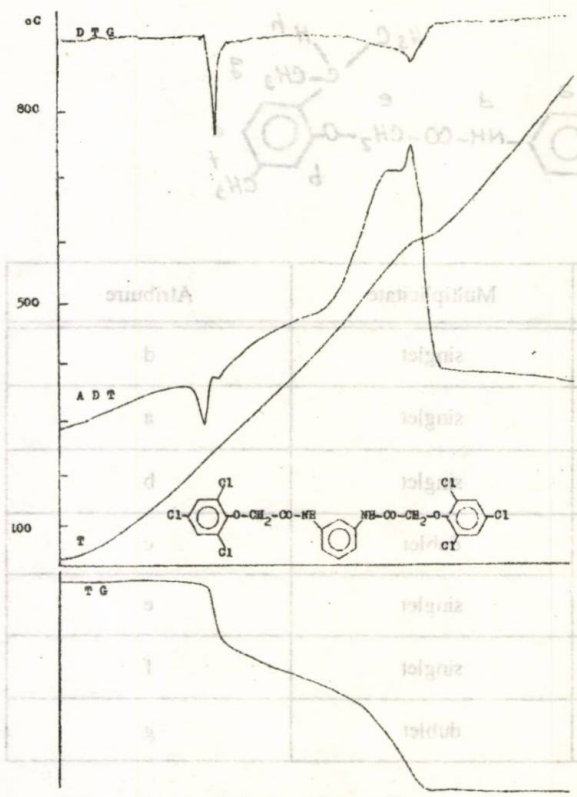



Fig.4. Derivatograma N,N'-bis (4-fenilpiperazinoacetil) -*m*-fenilendiaminei

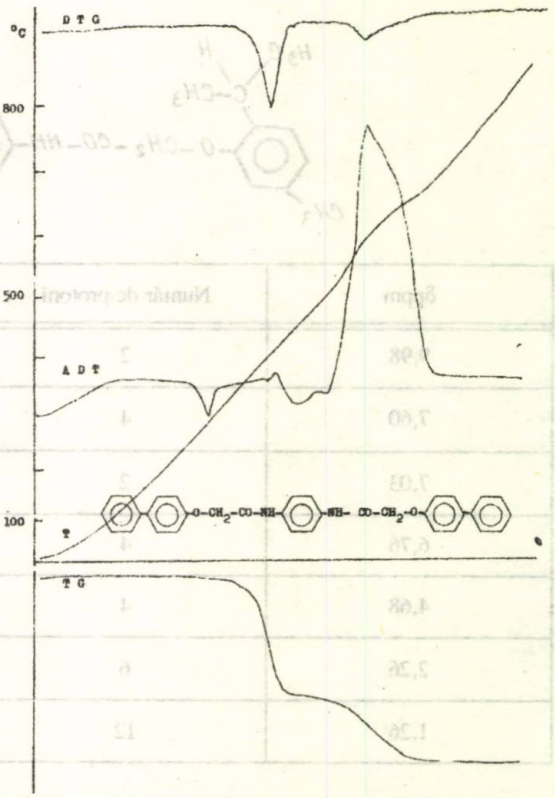



Fig.5. Derivatograma N,N'-bis (4-fenilpiperazinoacetil) -*p*-fenilendiaminei

La compușii cu masă moleculară mai mare, izomerii *para*, ca de exemplu N,N'-bis-(4-bifeniloxiacetil)-*p*-fenilendiamina (fig.5) procesul endoterm corespunzător topirii are loc la temperatură ridicată, 285°, (indicat pe curba ADT), iar scăderea pronunțată a masei se produce la 400°.

## Bibliografie

1. FRITZSCHE,J.für Prakt.Chem., **2**, nr.20, 1879, p.280
2. LAMBRING, M.E., Bull. Soc. Chim. France, **17**, 1897, p.359
3. MOREL,A., Bull. Soc. Chim. France, **3**, nr.21, 1899, p.968
4. BISCHOFF și PESSIS,A., Ber, **34**, 1901, p.1838
5. HADGE,B. și RICHARDSON,G.,J.Am.Chem.Soc.Comun, **15**,1975, p.622
6. ASTHANA,T.C. și colaboratorii, Indian J. Chem., **8**, nr.12, 1970, p.1086; C.A. 74, 110. 153 n, 1971
7. MESAFUMI,Y și CORWIN,H., J.Med.Chem., **17**, nr.7, 1974, p.661, C.A.; 81, 114403 m, 1974
8. HANSCHE,C. și SILIPA,C., J.Med.Chem., **17**, nr.7, 1974, p.661; C.A. 81, 114403 m, 1974
9. IOVU,M. și ISPAS,F., Brevet RO 78807, 1982; ISPAS, F., Teză de doctorat, București, 1981
10.IOVU,M., MURGU,L., BURA,C., GHERGHIȘOR,M., Rev.Chim. (București), **33**, nr.7, 1982, p.601
11. IOVU,M., BURHAN Al KAPHAPH și IQBAL, M., Rev.Chim. (București), **35**, nr.2, 1984, p.117
12. IOVU,M., BURHAN Al KAPHAPH și IQBAL, M.,Rev.Chim. (București), **36**, nr.9, 1985, p.811
13. BELLAMY,L.J., Infrared Spectra of Complex Molecules, Mithuen Co., Londra, 1959

Intrat în redacție: 22 IV 1992

IOAN PREJMEREANU
ION SEBE
LUCIAN FLORU

# Sinteze de *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline

## III. Diamino *s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline

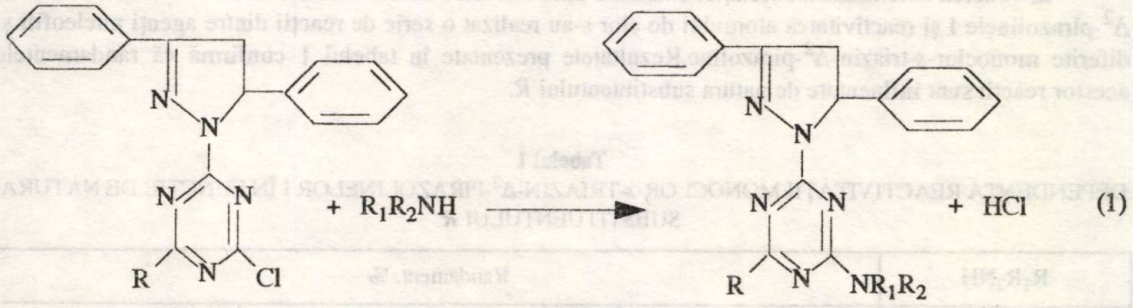
C.Z.: 547. 775

*3,8-domino-s-triazine-$\Delta^2$-pyrazolines were synthesized by the monochloro-s-triazine-$\Delta^2$-pyrazolines reaction with amines. The nucleophilic agents reactivity scale was determined, evidentialing the effects of the structure, site and number of substituents, the highly basic amines protonation effects as well as the steric effects and intramolecular associations.*

În lucrările anterioare s-a stabilit că etapa optimă de acilare a 3,5-difenil-$\Delta^2$- pirazolinei cu clorura de cianuril este etapa I-a de condensare[1,2]. Monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele reacționează în etapa a III-a de condensare cu agenți nucleofili din categoria aminelor sau oxiderivaților în condițiile cunoscute și conform mecanismelor descrise [1,2].

În această lucrare se propune sintetizarea unor diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline în vederea analizării efectelor induse de natura substituenților aminici asupra absorbției în UV și remisiei de fluorescență, respectiv asupra proprietăților de albitor optic ale acestor compuși.

S-a realizat etapa a treia de condensare în baza unor variante teoretice optime ale reacției 1 urmărindu-se stabilirea influențelor induse de structura chimică a reactanților asupra vitezei și randamentului de reacție.




**Partea experimentală**

*Sinteza 1-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei*

0,001 M de 1-(4-amino-6-clor -1,3,5-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolina reacționează cu 0,0022 M de amoniac soluție 25% în dioxan, raport 1:10 la reflux timp de 30 de min. Se separă produsul brut care, recristalizat din acetonă, conduce la cristale albe cu *p.t.*= 260 - 262°C cu randament de 85,6%.

În mod similar s-au sintetizat structurile V,VIII - XVII, XX - XXVIII, XXXI - XXXIII și XXXVIII - XLI.

Chim. IOAN PREJMEREANU, SC GELCAP SRL București, dr.chim.ION SEBE și prof.dr.ing. LUCIAN FLORU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

*Sinteza 1-[4-fenilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei*

0,001M de 1-(4-clor-6-fenilamino-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolină reacționează cu 0,001M soluție apoasă 80g/l de sare sodică a acidului ortanilic în dioxan, raport 1:10, la reflux timp de 90 min și *p*H=7 - 7,5 realizat cu carbonat de sodiu. Produsul brut se recristalizează din DMF rezultând cristale alb - gălbui cu *pt* =276 - 279°C cu descompunere și randament de 67,4%.

În mod similar s-au sintetizat și structurile VI, VII, XIX, XXIV, XXXI, XXXIV - XXXVII.

*Sinteza 1-[4-(N-β-hidroxietilamino)-6-(4'- sulfofenilamino)- 1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei*

0,001M de sare de sodiu a 1-[4-clor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazoline reacționează cu 0,0022M monoetanolamină în 10 ml amestec dioxan și alcool *n*-butilic (1:1) la reflux timp de o oră. Produsul brut se recristalizează din apă rezultând cristale albe cu *pt* = 212 - 214°C și randament de 21,0%.

În mod similar s-a sintetizat și structura XXX.

*Analiza produselor acilate*

Produsele acilate de tipul diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor III sintetizate conform reacției 1 au fost separate, purificate și analizate utilizându-se metode fizico-chimice.

Analizele IR s-au efectuat pe un spectrometru Specord 75 - Carl Zeiss Jena iar analizele elementare cu un aparat Carlo-Erba Elementar Analyser, model 1106.

**Rezultate și discuții**

*Reactivitatea monoclor-s-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor*

Reactivitatea agentului de acilare monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor I este influențată de natura substituenților prezenți pe nucleul *s*-triazinic grefați anterior în prima și a doua etapă de condensare a clorurii de cianuril.

Se cunoaște că reactivitatea atomului de clor este dependentă de atracția electronilor de către atomii de azot din ciclul *s*-triazinic adiacenți atomului de clor, atracție care este dependentă de structura electronică, respectiv de caracterul donor sau acceptor de electroni al grupelor grefate pe acești substituenți [3].

Din studiul anterior[2] se cunoaște influența defavorabilă a radicalului 3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolin-1-il asupra reactivității atomilor de clor, prezența celui de al doilea substituent grefat pe ciclul *s*-triazinic scăzând și mai mult reactivitatea ultimului atom de clor din monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele (I) ceea ce impune efectuarea condensării a treia la temperaturi de 80 - 100°C.

În vederea determinării corelației existente între structura substituentului *R* din monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele I și reactivitatea atomului de clor s-au realizat o serie de reacții dintre agenți nucleofili și diferite monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline.Rezultatele prezentate în tabelul 1 confirmă că randamentele acestor reacții sunt influențate de natura substituentului *R*.

**Tabelul 1**

DEPENDENȚA REACTIVITĂȚII MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINELOR I ÎN FUNCȚIE DE NATURA SUBSTITUENTULUI *R*

| $R_1R_2NH$ | | Randament, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $R_1$ | $R_2$ | R=$NHC_6H_4SO_3H$ (3) | R=$NHC_6H_5$ | R=$NH_2$ | R=$NHC_6H_4SO_3H$ (4) |
| H | H | 95,4 | 89,9 | 85,6 | 80,4 |
| H | $C_6H_{11}$ | 82,8 | 80,5 | - | 42,5 |
| -$(CH_2)_2$ O $(CH_2)_2$- | | 77,2 | 74,3 | - | 36,7 |
| H | $C_6H_5$ | 99,3 | 98,5 | 86,3 | 84,3 |
| H | $C_6H_4Br$ (4) | 91,6 | - | - | 82,5 |
| H | $C_6H_4C_2H_5$ (4) | - | 87,3 | - | 76,7 |
| H | $C_6H_4SO_3H$ (3) | 88,2 | - | 68,4 | 45,7 |

Prezența grupei sulfonice grefată în poziția meta față de grupa aminică a substituentului R duce la creșterea reactivității monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor în toate cazurile față de anilina nesubstituită iar localizarea acesteia în poziția *para* la o scădere a reactivității. Reactivitatea mai ridicată indusă de substituentul $R$=$NHC_6H_5$ față de $R$=$NH_2$ confirmă datele din literatură pentru alte structuri *s*-triazinice [3].

*Natura reactantului nucleofil*

Monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele I reacționează cu reactanți nucleofili de tipul aminelor II conform reacției 1, viteza de reacție și randamentele de sinteză fiind dependente de structura grupelor $R_1$ și $R_2$ legate de azotul aminic. În vederea stabilirii influenței acestor grupe asupra reactivității cu monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele s-au realizat o serie de sinteze pe patru structuri diferite de agenți acilanți de tip I rezultatele fiind prezentate în tabelele 2 - 5.

Se observă din datele prezentate în tabelul 2 că se confirmă ordinea reactivității aminelor $R_1R_2NH$, în funcție de structura acestora randamentele de sinteză ale diamino-*s*-triazin-pirazolinelor III scăzând în funcție de structura aminei $R_1R_2NH$ în următoarea serie:

$$H_2NC_6H_5>NH_3>H_2NC_6H_4SO_3H(3)>H_2NC_6H_4SO_3H\ (4)$$

În tabelul 3 sunt prezentate randamentele obținute în cazul utilizării ca agent acilant a monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinei I având $R$=$C_6H_5NH$ cu diverse amine alifatice și aromatice, studiindu-se mai intens comportarea determinată de prezența, numărul și poziția grupelor alchil prezente pe nucleul aromatic al anilinei.

Se observă din datele prezentate în tabelul 3 că randamentele de sinteză în cazul unor amine cu bazicitate ridicată ca morfolina și ciclohexilamina sunt mai scăzute, aceasta din cauza protonării acestora în detrimentul formării ionului reactiv de *s*-triazoniu, ceea ce duce la scăderea vitezei de reacție și a randamentului [2].

De asemenea în cazul 2,6-dimetianilinei și a acidului ortanilic se observă efectul defavorabil al legăturii de hidrogen intramoleculare constatat și în alte sinteze de acest tip [4,5].

În tabelul 4 sunt prezentate randamentele de acilare a anilinei și derivaților halogenați ai acestora, studiindu-se influența naturii și poziției pe nucleul fenilic a atomului de halogen.

Prezența atomilor de halogen pe nucleul fenilic al anilinei duce în toate cazurile la scăderea randamentelor de acilare. Scăderea mai accentuată este indusă, așa cum este normal, de atomul de clor, reactivitatea crescând odată cu creșterea greutății atomice a halogenului. În ceea ce privește poziția pe nucleu se constată același efect defavorabil în cazul anilinei *orto*-substituite efect atribuit factorilor sterici conjugați cu efectul inductiv generat de atomul de halogen.

Și în cazurile prezentate în tabelul 5 se observă efectul defavorabil al prezenței grupei sulfonice în poziția *orto* față de gruparea aminică, respectiv în cazul acidului ortanilic și acidului anilin 2,5-disulfonic, care duce la scăderea reactivității și a randamentului.

Randamentele relativ scăzute s-au observat și în cazul aminelor cu bazicitate ridicată ca mono- și dietanolamina, ciclohexilamina, morfolina și piperidina. Randamentul scăzut în cazul *p*-fenetidinei (structura XL) se datorează greutăților întâmpinate în izolarea produsului de reacție, respectiv a pierderilor înregistrate în operații fizice și nu reactivității și randamentului de sinteză propriu-zis.

Se observă de asemenea scăderea reactivității agentului nucleofil în cazul în care există substituenți de ordinul 2 grefați în poziția para față de azotul aminic al anilinei, respectiv în cazul structurilor derivate de la acidul sulfanilic (XXXV), acidul *p*-aminobenzoic (XXXVII) și *p*-nitroanilină (XXXVIII), aceasta datorită scăderii nucleofilicității aminelor respective.

**Tabelul 2**

ACILAREA AMINELOR CU MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINELE I CU R=$NH_2$ LA TEMPERATURA DE 100°C

| Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina III cu $R$ = $NH_2$ | | | Mediu de reacție | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|
| nr. struct. | $R_1$ | $R_2$ | | | |
| IV | H | H | dioxan : apă | 30 | 85,6 |
| V | H | $C_6H_5$ | dioxan | 30 | 86,3 |
| VI | H | $C_6H_4SO_3H$ (3) | dioxan : apă | 60 | 68,4 |
| VII | H | $C_6H_4SO_3H$ (4) | dioxan : apă | 90 | 52,4 |

**Tabelul 3**

ACILAREA AMINELOR CU MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINE I CU $R$=$NHC_6H_5$ LA TEMPERATURA DE 100°C

| Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina III cu $R = NHC_6H_5$ | | | Mediu de reacție | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|
| nr. struct. | $R_1$ | $R_2$ | | | |
| V | H | H | dioxan : apă | 60 | 89,9 |
| VIII | H | $C_6H_{11}$ | dioxan | 60 | 80,5 |
| IX | - $(CH_2)_2$ O $(CH_2)_2$ - | | dioxan | 60 | 74,3 |
| X | H | $C_6H_5$ | dioxan | 30 | 48,5 |
| XI | H | $C_6H_4CH_3$ (4) | dioxan | 30 | 99,3 |
| XII | H | $C_6H_4C_2H_5$ (4) | dioxan | 30 | 87,3 |
| XIII | H | $C_6H_3(CH_3)_2$ (2, 4) | dioxan | 30 | 96,8 |
| XIV | H | $C_6H_3(CH_3)_2$ (3, 4) | dioxan | 30 | 99,2 |
| XV | H | $C_6H_3(CH_3)_2$ (2, 3) | dioxan | 60 | 98,8 |
| XVI | H | $C_6H_3(CH_3)_2$ (2, 5) | dioxan | 60 | 72,0 |
| XVII | H | $C_6H_4Br$ (4) | dioxan | 30 | 92,4 |
| XVIII | H | $C_6H_4SO_3H$ (2) | dioxan : apă | 90 | 57,3 |
| XIX | H | $C_6H_4SO_3H$ (4) | dioxan : apă | 90 | 67,4 |

**Tabelul 4**

ACILAREA AMINELOR CU MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINE I CU $R$=$HNC_6H_4SO_3H$(3) LA TEMPERATURA DE 100°C

| Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina III cu $R = NHC_6H_4SO_3H$ (3) | | | Mediu de reacție | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|
| nr. struct. | $R_1$ | $R_2$ | | | |
| VI | H | H | dioxan : apă | 60 | 95,4 |
| XX | H | $C_6H_{11}$ | dioxan | 60 | 82,8 |
| XXI | - $(CH_2)_2$ O $(CH_2)_2$ - | | dioxan | 60 | 77,2 |
| XXII | H | $C_6H_5$ | dioxan | 30 | 99,3 |
| XXIII | H | $C_6H_4SO_3H$ (3) | dioxan : apă | 60 | 88,2 |
| XXIV | H | $C_6H_4SO_3H$ (4) | dioxan : apă | 60 | 78,0 |
| XXV | H | $C_6H_4Cl$ (4) | dioxan | 30 | 87,9 |
| XXVI | H | $C_6H_4Br$ (4) | dioxan | 30 | 96,1 |
| XXVII | H | $C_6H_4Cl$ (3) | dioxan | 30 | 99,2 |
| XXVIII | H | $C_6H_4Cl$ (2) | dioxan | 30 | 85,6 |

**Tabelul 5**

ACILAREA AMINELOR CU MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINE I CU $R$=$HNC_6H_4SO_3H$ (%) LA TEMPERATURA DE 100°C

| Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina III cu $R$ = $NHC_6H_4SO_3H$ (4) | | | Mediu de reacție | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|
| nr. struct. | $R_1$ | $R_2$ | | | |
| VII | H | H | dioxan : apă | 60 | 80,4 |
| XXIX | H | $CH_2CH_2OH$ | dioxan-*n*-butanol | 60 | 21,0 |
| XXX | $CH_2CH_2OH$ | $CH_2CH_2OH$ | dioxan-*n*-butanol | 60 | 31,7 |
| XXXI | H | $C_6H_{11}$ | dioxan | 60 | 42,5 |
| XXXII | - $(CH_2)_5$ - | | dioxan | 60 | 65,5 |
| XXXIII | - $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ - | | dioxan | 90 | 36,7 |
| XIX | H | $C_6H_5$ | dioxan | 60 | 84,3 |
| XXXIV | H | $C_6H_4SO_3H$ (2) | dioxan : apă | 90 | 34,4 |
| XXXV | H | $C_6H_4SO_3H$ (4) | dioxan : apă | 90 | 45,2 |
| XXIV | H | $C_6H_4SO_3H$ (3) | dioxan : apă | 60 | 45,7 |
| XXXVI | H | $C_6H_3(SO_3H)_2$ (2, 5) | dioxan : apă | 90 | 27,4 |
| XXXVII | H | $C_6H_4COOH$ (4) | dioxan : apă | 90 | 49,7 |
| XXVIII | H | $C_6H_4NO_2$ (4) | dioxan | 60 | 58,9 |
| XXXIX | H | $C_6H_4C_2H_5$ (4) | dioxan | 60 | 76,7 |
| XL | H | $C_6H_4OC_2H_5$ (4) | dioxan | 60 | 27,3 |
| XLI | H | $C_6H_4Br$ (4) | dioxan | 60 | 82,5 |

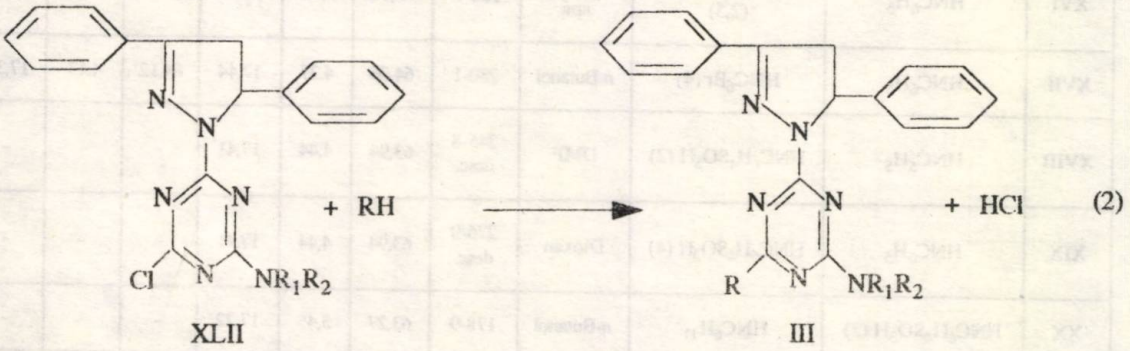
*Diamino-s-triazin-$\Delta^2$-pirazoline*

Principalele caracteristici ale diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor III și rezultatele analizei elementare a unora dintre acestea sunt prezentate în tabelul 6.

Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele X, XI, XXV, XXXVII și XLI au fost caracterizate prin spectroscopie în IR datele prezentate în tabelul 7 analizându-se comparativ cu cele obținute de la compuși similari [1,5,6].

Prezența frecvențelor caracteristice benzenului disubstituit în meta și para, cât și cele derivate din ciclul $\Delta^2$-pirazolinic confirmă structura presupusă, în mod teoretic, a acestor compuși.

În vederea confirmării structurii unele din diaminele prezentate în tabelul 6 au fost sintetizate prin două variante diferite, dovedindu-se identitatea structurii chimice. Astfel structurile V, VI, VII, XII și XXIV au fost obținute atât pe calea reacției 1, cât și pe varianta reacției 2.




XLII III

**Tabelul 6**

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI ANALIZA ELEMENTARĂ A DIAMINO-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINELOR

| Diamino-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolina | | | Solvent de recristalizare | p.t., $^0$C | Analiza elementară | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | calculat | | | găsit | | |
| nr. struct. | *R* | $NR_1R_2$ | | | C | H | N | C | H | N |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| IV | $NH_2$ | $NH_2$ | Acetonă | 260-2 | 65,26 | 5,13 | 29,61 | 64,93 | 5,07 | 29,48 |
| V | $NH_2$ | $HNC_6H_5$ | Acetonă | 295-desc. | 70,76 | 5,16 | 24,08 | - | - | - |
| VI | $NH_2$ | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | DMF | 256-60 | 59,14 | 4,31 | 20,12 | - | - | - |
| VII | $NH_2$ | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | DMF | 260-1 | 59,14 | 4,31 | 20,12 | - | - | - |
| VIII | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_{11}$ | *n*-Butanol | 190-2 | 73,62 | 6,34 | 20,04 | - | - | - |
| IX | $HNC_6H_5$ | morfolina | Metanol | 236-9 | 70,44 | 5,66 | 20,55 | - | - | - |
| X | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_5$ | *n*-Butanol | 284-5 | 74,53 | 5,18 | 20,29 | 74,28 | 5,09 | 20,17 |
| XI | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_4CH_3$ (4) | Dioxan: apă | 234-6 | 74,85 | 5,43 | 19,72 | 74,78 | 5,41 | 19,68 |
| XII | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_4C_2H_5$ (4) | Dioxan: apă | 168-70 | 75,14 | 5,68 | 19,18 | - | - | - |
| XIII | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_3(CH_3)_2$ (2,4) | Dioxan: apă | 163-6 | 75,14 | 5,68 | 19,18 | - | - | - |
| XIV | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_3(CH_3)_2$ (3,4) | Dioxan: apă | 194-7 | 75,14 | 5,68 | 19,18 | 75,09 | 5,64 | 19,13 |
| XV | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_3(CH_3)_2$ (2,3) | Dioxan: apă | 200-2 | 75,14 | 5,68 | 19,18 | - | - | - |
| XVI | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_3(CH_3)_2$ (2,5) | Dioxan: apă | 186-8 | 75,14 | 5,68 | 19,18 | - | - | - |
| XVII | $HNC_6H_5$ | $HNC_6Br$ (4) | *n*-Butanol | 280-1 | 64,06 | 4,27 | 17,44 | 64,12 | 4,13 | 17,31 |
| XVIII | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_4SO_3H$ (2) | DMF | 245-8 desc. | 63,94 | 4,44 | 17,41 | - | - | - |
| XIX | $HNC_6H_5$ | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | Dioxan | 276-9 desc. | 63,94 | 4,44 | 17,41 | - | - | - |
| XX | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_{11}$ | *n*-Butanol | 178-9 | 63,27 | 5,45 | 17,22 | - | - | - |

continuare tabelul 6

| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XXI | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | morfolina | *n*-Butanol | 215-6 | 60,32 | 4,85 | 17,59 | - | - | - |
| XXII | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_5$ | Etanol | 264-7 | 63,94 | 4,44 | 17,41 | - | - | - |
| XXIII | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | DMF | 274 desc. | 55,99 | 3,89 | 15,24 | - | - | - |
| XXIV | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | DMF | 234-8 desc. | 55,99 | 3,89 | 15,24 | 55,95 | 3,84 | 15,20 |
| XXV | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4Cl$ (4) | *n*-Butanol | 290-6 desc. | 60,25 | 4,02 | 16,40 | 60,21 | 4,00 | 16,37 |
| XXVI | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4Br$ (4) | *n*-Butanol | 270-2 | 56,07 | 3,14 | 15,26 | - | - | - |
| XXVII | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4Cl$ (3) | Metanol | 173-5 | 60,25 | 4,02 | 16,40 | - | - | - |
| XXVIII | $HNC_6H_4SO_3H$ (3) | $HNC_6H_4Cl$ (2) | Metanol | 192-4 | 60,25 | 4,02 | 16,40 | - | - | - |
| XXIX | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $HNCH_2CH_2OH$ | Apă | 212-4 | 58,76 | 4,71 | 18,46 | - | - | - |
| XXX | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $N(CH_2CH_2OH)_2$ | Apă | 105-6 | 58,43 | 5,04 | 17,04 | 58,37 | 5,01 | 17,00 |
| XXXI | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $HNC_6H_{11}$ | *n*-Butanol | 173-5 | 63,27 | 5,45 | 17,22 | - | - | - |
| XXXII | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | piperidina | Acetonă: apă | 184-6 | 62,70 | 5,23 | 17,66 | - | - | - |
| XXXIII | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | morfolina | *n*-Butanol | 232-5 | 60,32 | 4,85 | 17,59 | 60,26 | 4,82 | 17,51 |
| XXXIV | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $HNC_6H_4SO_3H$ (2) | Metanol | 221-3 desc. | 55,99 | 3,89 | 15,24 | - | - | - |
| XXXV | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | DMF | 236 desc. | 55,99 | 3,89 | 15,24 | 55,89 | 3,85 | 15,24 |
| XXXVI | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4(SO_3H)_2$ (2,5) | DMF | 224-7 desc. | 49,79 | 3,46 | 13,55 | - | - | - |
| XXXVII | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4COOH$ (4) | *n*-Butanol | 235-8 | 61,29 | 3,95 | 16,14 | - | - | - |
| XXXVIII | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4NO_2$ (4) | DMF:apă | 251-3 | 59,21 | 3,95 | 18,42 | - | - | - |
| XXXIX | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4C_2H_5$ (4) | *n*-Butanol | 167-9 | 64,97 | 4,91 | 16,58 | 64,83 | 4,82 | 16,63 |
| XL | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4OC_2H_5$ (4) | - | 145-6 | 63,26 | 4,78 | 16,14 | - | - | - |
| XLI | $HNC_6H_4SO_3H$ (4) | $NHC_6H_4Br$ (4) | *n*-Butanol | 287-9 | 56,07 | 3,74 | 15,26 | - | - | - |

**Tabelul 7**

ABSORBȚIA ÎN IR A DIAMINO-*s*-TRIAZIN-$\Delta^2$-PIRAZOLINE

| Tipul vibrației | Frecvența absorbției, $cm^{-1}$, pentru structura: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | X | XI | XXV | XXXVII | XLI |
| C-$H_{aril\ monosubstituit}$ | 743 | 348 | 744 | 743 | 732 |
| | 747 | 755 | 755 | 756 | 752 |
| aril *m*-disubstituit | - | - | 773 | - | - |
| aril *p*-disubstituit | - | 815 | 819 | 841 | 816 |
| $CH_2$ - CH < | 956 | 964 | 957 | 955 | 969 |
| $CH_2$ - CH< | 967 | 972 | 971 | 987 | 987 |
| CH - N | 1103 | 1108 | 1109 | 1106 | 1111 |
| Ar - N | 1283 | 1283 | 1305 | 1304 | 1308 |
| C - C | 1445 | 1451 | 1441 | 1441 | 1441 |
| | 1485 | 1483 | 1477 | 1477 | 1476 |
| C = N | 1652 | 1653 | 1652 | 1669 | 1651 |

## Concluzii

S-a stabilit că prin acilarea 3,5-difenil-$\Delta^2$-pirazolinei în etapa întâia cu clorură de cianuril urmată de acilarea în etapa a doua cu diverse amine se obțin monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinele, care reacționează în etapa a treia de condensare cu aminele, rezultând diamino-*s*-striazin-$\Delta^2$-pirazolinele. S-a stabilit că viteza reacției de acilare și randamentele de reacție sunt influențate de o serie de factori care au fost studiați și evaluați sub aspect calitativ și cantitativ. Astfel reactivitatea monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazolinelor este influențată defavorabil atât de substituentul $\Delta^2$-pirazolinic, cât și de cel de al doilea substituent de tip aminic grefat pe nucleul *s*-triazinic. Prezența unui nou nucleu aromatic legat de azotul aminic al acestui al doilea substituent duce la creșterea reactivității față de cazul grupei aminice $NH_2$. De asemenea grefarea grupei sulfonice pe acest nou nucleu aromatic modifică reactivitatea în sensul că situarea în poziția *meta* determină creșterea reactivității față de poziția *para* când determină o scădere accentuată a reactivității.

S-a determinat reactivitatea agenților nucleofili punându-se în evidență efecte determinate de structura, poziția și numărul substituenților, efecte de protonare a aminelor cu bazicitate ridicată ca mono- și dietanolamina, morfolina, ciclohexilamina și piperidina cât și efecte sterice. Au fost constatate influențe determinate de asocieri intramoleculare în sensul implicării grupei reactive aminice în formarea unor legături de hidrogen în cazul acidului ortanilic și anilin-2,5-disulfonic, ceea ce determină scăderea reactivității agentului nucleofil.

S-a stabilit că existența în poziția *para* a unor substituenți de ordinul doi, respectiv grupe sulfonice, carboxilice, nitro, conduce la scăderea nucleofilicității aminelor, respectiv la scăderea reactivității acestora față de monoclor-*s*-triazin-$\Delta^2$-pirazoline.

## Bibliografie


1. PREJMEREANU,I., SEBE,I. și FLORU,L., Rev.Chim. (București), **45**, nr.4, 1994, p.29
2. PREJMEREANU,I., SEBE,I. și FLORU,L., Rev.Chim. (București), **45**, nr.7, 1994, p. 554
3. GOLD,H., The Chemistry of Syntetic Dyes editat de K.Venkataraman, V, Ed.Academic Press, New - York - Londra, 1971
4. PREJMEREANU,I., RUS,G., Rev.Chim. (București), **37**, nr.1, 1986, p.13
5. PREJMEREANU,I., CÎMPEANU,I., Rev.Chim. (București), **36**, nr.10, 1985, p. 894
6. WILEY,R.H., JARBOE,C.H.,HAYES, P.N., HANSBURY,E., NIELSEN,J.T., CALLAHAN,P. și SELLARS, M.C., J., Org.Chem., **23**, 1958, p.732


Intrat în redacție : 16 II 1994

RADU VÂLCEANU
CHANG-MING HU
TEODOR DEHELEAN
NICOLAE GUȘATU

# Polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorcarboxilici

C.Z.: 678. 742 : 547. 29

*Our work describes how we obtain non-ionic tensides having perfluorinated hydrophobical chain by esterification of some perfluorocarboxylic acids with polyethyleneglycols.*

*The optimal esterification conditions for perfluorocarboxylic acids, having 7,8 and 9 carbon atoms in their molecule, with polyethyleneglycol of a 200 and 600 g/mol molecular weight, respectively are described.*

*The compounds obtained, are chemically characterized by the hydroxyl and ester index.*

*Some surface properties and the usage have been also established.*

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor privind sinteza și caracterizarea monoesterilor acizilor perfluorcarboxilici cu 7,8 și 9 atomi de carbon în moleculă, obținuți prin esterificare cu polietilenglicoli cu greutate moleculară 200 respectiv 600 g/mol, notați în lucrare PEG-200, respectiv PEG-600.

Derivații unor acizi perfluorcarboxilici s-au dovedit a fi substanțe tensioactive eficiente în medii apoase sau neapoase, în prezența unor oxidanți sau reducători puternici, în condiții în care nici o substanță tensioactivă obișnuită nu poate rezista [1-4].

Sinteza și cercetarea proprietăților unor polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorcaboxilici sunt de interes deosebit pentru obținerea de noi substanțe tensioactive [2-12].

Micșorarea energiei superficiale a soluțiilor conținând astfel de substanțe tensioactive, până la limite neatinse cu substanțe tensioactive obișnuite, este în consens cu tendințele actuale de valorificare superioară și de economisire a resurselor energetice.

Polietilenglicolii cu mase moleculare diferite sunt capabili să participe la reacții de esterificare prin grupările hidroxilice pe care le conțin [1].

Prin etoxilarea acizilor perfluorocarboxilici se modifică grupa polară a acestora și balanța dintre proprietățile hidrofile și lipofile ale moleculei, obținându-se substanțe tensioactive valoroase, conform reacției I.

$$\text{I.}\quad R_F\text{COOH} + m\ \underset{\diagdown\,\diagup\ \text{O}}{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2} \xrightarrow[\text{KOH}]{160^0\text{C}} R_F\text{COO}\,(\text{CH}_2\,\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$$

Lucrul cu oxid de etilenă este însă destul de pretențios. Normele internaționale impun restricții la transportul și manipularea oxidului de etilenă.

Introducerea grupării polioxietilenice se poate face însă și prin esterificare, conform reacției II, în condiții mai blânde, excluzând lucrul cu oxid de etilenă.

Prof.dr.ing. RADU VÂLCEANU, ing. TEODOR DEHELEAN, Institutul de Chimie Timișoara.
Prof.CHANG-MING HU, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica - China .
Dr.ing. NICOLAE GUȘATU, Institutul de Cercetări Chimice, Timișoara.

Polietilenglicolii nu sunt toxici şi sunt uşor de manipulat în condiţii obişnuite.

$$\text{II.}\quad R_F\text{COOH} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \xrightarrow[H_2SO_4\ \text{conc.}]{115\text{-}120^0\text{C}} R_F\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} + H_2O$$

în care: $R_F = C_n F_{2n+1}$, cu $n = 6, 7, 8$ şi $m$ este gradul de etoxilare

**Partea experimentală**

În sinteze s-au folosit polietilenglicoli purificaţi. Acizii perfluorcarboxilici folosiţi au fost de tip PROSYNT, proveniţi de la firma RIEDEL DE HAEN AG, cu greutăţi moleculare practic egale cu cele stoichiometric calculate.

Reacţiile s-au condus la 115-120°C, în baie de ulei termostatată, sub agitare continuă. Apa se degajă sub formă de vapori. Reactanţii s-au folosit în raport echimolar.

Timpul de reacţie a fost de circa 5 h. Drept catalizator s-a folosit acid sulfuric concentrat, $d = 1{,}89 g/cm^3$, reactiv p.a.

Cantitatea de catalizator folosită a fost de 0,2% faţă de polietilenglicol. Controlul reacţiilor s-a realizat prin determinarea periodică a indicelui de aciditate. Condiţiile de reacţie sunt rezumate în tabelul 1.

Produsele obţinute au fost caracterizate chimic prin indicele de aciditate (IA), indicele de hidroxil(IOH) şi indicele de ester (IE), conform datelor experimentale prezentate în tabelul 2.

În simbolul esterului $C_7$, $C_8$, $C_9$ reprezintă catena perfluorurată a acidului, iar 200, respectiv 600, greutatea moleculară a polietilenglicolului.

**Tabelul 1**

CONDIŢIILE DE REACŢIE PENTRU SINTEZA POLIETILENGLICOLESTERILOR

| Reactanţi | Raport de reacţie, mol:mol | Catalizator $H_2SO_4$, % | Temperatura, °C | Timp, h |
|---|---|---|---|---|
| Acizi perfluorcarboxilici, $C_n F_{2n+1}$ COOH $n = 6, 7$ şi 8 şi Polietilenglicoli PEG - 200; PEG - 600 | 1 : 1 | 0,2 | 115 - 120 | 5 |

**Tabelul 2**

CARACTERISTICILE CHIMICE ALE PRODUSELOR OBŢINUTE

| Esterul | IA, mg KOH/g | IOH, mg KOH/g | | IE, mg KOH/g | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | calculat | determinat | calculat | determinat |
| C 7200 | 0,5 | 102,7 | 105,2 | 102,7 | 101,5 |
| C 8200 | 0,3 | 94,1 | 95,6 | 94,1 | 92,5 |
| C 9200 | 0,2 | 86,8 | 86,5 | 86,8 | 85,6 |
| C 7600 | 0,4 | 59,3 | 60,2 | 59,3 | 58,5 |
| C 8600 | 0,3 | 56,3 | 57,5 | 56,3 | 55,6 |
| C 9600 | 0,5 | 53,6 | 54,3 | 53,6 | 54,5 |

Din datele tabelului 2 rezultă o scădere a indicelui de aciditate la valori mici, ceea ce este o dovadă că reacțiile decurg conform relației II.

Indicii de hidroxil și indicii de ester au valori apropiate de cele calculate stoichiometric, ceea ce arată că reacțiile sunt practic totale și că produsele finite au structura și proprietățile corespunzătoare.

Produsele au fost analizate din punct de vedere al proprietăților superficial active și de întrebuințare prin metode specifice [1].

Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda stalagmometrică. Valorile obținute au fost verificate și prin metoda greutății picăturii de lichid [1,13].

În acest scop s-au preparat soluții de concentrație 1% în apă distilată, care s-au distilat progresiv măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială.

Variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase în funcție de concentrație este prezentată în tabelul 3, comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa), la 25°C.

Tensiunea superficială a apei distilate, măsurată în aceleași condiții, a fost de 72 mN/m.

Se remarcă valorile mici ale tensiunilor superficiale, comparativ cu LSNa, caracteristică importantă a substanțelor tensioactive cu radical hidrofob perfluorurat. S-a ales comparația cu LSNa deoarece acizii carboxilici hidrocarbonați corespunzători etoxilați au proprietăți superficiale slabe, catena hidrocarbonată fiind scurtă.

**Tabelul 3**

VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE LA SOLUȚIILE APOASE ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE, LA 25°C

| Produsul | Tensiunea superficială în mN/m, în funcție de concentrația procentuală, % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,0 | 0,5 | 0,25 | 0,125 | 0,062 | 0,031 | 0,016 | 0,008 |
| C 7200 | 14,56 | 14,70 | 15,32 | 16,39 | 18,90 | 19,06 | 23,24 | 30,33 |
| C 8200 | 15,01 | 15,32 | 16,54 | 17,12 | 19,41 | 24,26 | 32,35 | 36,40 |
| C 9200 | 14,85 | 14,86 | 18,31 | 23,11 | 27,47 | 35,51 | 52,92 | 59,42 |
| C 7600 | 19,64 | 19,94 | 20,50 | 23,86 | 30,33 | 40,44 | 52,90 | |
| C 8600 | 17,54 | 18,66 | 21,10 | 22,75 | 25,10 | 26,47 | 34,66 | 37,81 |
| C 9600 | 14,41 | 14,56 | 14,27 | 18,20 | 24,67 | 32,35 | 42,20 | 52,94 |
| LSNa | 38,70 | 38,82 | 38,90 | 43,06 | 51,69 | 51,79 | 62,40 | |

**Tabelul 4**

TENSIUNILE SUPERFICIALE LA CONCENTRAȚIILE CRITICE MICELARE ALE PRODUSELOR CERCETATE

| Produsul | Tensiunea superficială, mN/m | Concentrația micelară, % |
|---|---|---|
| C 7200 | 18 | 0,0417 |
| C 8200 | 19 | 0,0625 |
| C 9200 | 30 | 0,0947 |
| C 7600 | 20 | 0,1670 |
| C 8600 | 26 | 0,0360 |
| C 9600 | 15 | 0,1670 |
| LSNa | 39 | 0,2500 |

**Tabelul 5**

PROPRIETĂȚILE SPUMOGENE ALE PRODUSELOR CERCETATE

| Produsul | Concentrația, % | Înălțimea spumei, în mm după timpul: | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 30 s | 3 min | 5 min |
| C 7200 | 0,1 | 70 | 65 | 60 |
| C 8200 | 0,1 | 80 | 70 | 65 |
| C 9200 | 0,5 | 55 | 50 | 45 |
| C 7600 | 0,5 | 165 | 155 | 150 |
| C 8600 | 0,1 | 75 | 70 | 68 |
| C 9600 | 0,5 | 60 | 58 | 55 |
| LSNa | 0,1 | 160 | 155 | 150 |

Prin reprezentare grafică s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale la concentrațiile critice micelare date în tabelul 4.

Produsele obținute au fost analizate din punct de vedere al proprietăților de spumare prin metoda Ross-Miles.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 5.

Puterea de spumare este mai mică decât a LSNa, deoarece catena hidrofobă este mai scurtă. Spuma este însă densă, formată din bule mici.

Proprietățile antielectrostatice s-au determinat cu aparatul STAT-CHARGE FD 28, pe pânze din poliester de 100 x 300 mm, tratate cu soluții de 2 g/l [1,13,14].

Efectul de activare și influența asupra tușeului materialelor textile s-au determinat prin metode specifice.

## Concluzii

Lucrea a urmărit obținerea de substanțe tensioactive neionice cu catenă hidrofobă perfluorurată prin esterificarea unor acizi perfluorcarboxilici cu polietilenglicoli, în loc de etoxilarea acizilor respectivi cu oxid de etilenă.

S-au stabilit condițiile optime pentru esterificarea acizilor perfluorcarboxilici cu 7,8 și 9 atomi de carbon în moleculă cu polietilenglicoli cu greutatea moleculară 200, respectiv 600 g/mol.

Reacția de esterificare a fost controlată prin scăderea indicelui de aciditate în timp.

Compușii obținuți au fost caracterizați prin indicele de hidroxil (IOH) și indicele de ester (IE), care au valori apropiate de cele calculate.

S-au determinat proprietățile superficial active ale compușilor obținuți, în soluții apoase și anume concentrația critică micelară și tensiunea superficială la concentrația critică micelară. Tensiunile superficiale sunt mici, caracteristice substanțelor tensioactive perfluorurate. Concentrațiile critice micelare sunt mai mici decât cele corespunzătoare substanțelor tensioactive anionice (LSNa), doar datorită prezenței grupării polioxietilenice în moleculă.

Compușii obținuți au bune proprietăți de întrebuințare, apreciate prin putere de antistatizare, de spumare și de avivare.

## Bibliografie


1. ANASTASIU,S. și JELESCU,E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Ed.Tehnică, București, 1968, p.87, 216, 372
2. DEHELEAN,T., VÂLCEANU,R., SUHĂȚEANU,T., POPESCU, P., PIRTEA, C., ȚUGUI, M., TRANDAFIR, V., DEMBINSCHI, D. și PUICĂ,E., Brevet RO 103054-1991
3. DESBIENDRAS,E., MARTIN, J.J. și MICHAUD,P., Brevet Franța 9002011-91
4. SCHUIERER,E., Tenside Detergents,**13**, nr.1, 1976, p.1
5. HUDLICKY,M., Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Limited, New-York-Londra-Sydney-Toronto, 1976, p.6
6. ISHIKAWA,N., Fluorine Compounds Moderns Techonolgy and Application, sub red. Fokina, A.V., Ed.Mir, Moscova, 1984, p.400
7. IZNADON,M. și PORTELLA,C., J.Fluorine Chem., nr.43, 1989, p.105
8. NAPOLI,M., FRACCARO,C. și SCIPIONI,A., J.Fluorine Chem., nr.51, 1991, p.103
9. ISHIKAWA,N. și KOBAYASHI, Y., Fluorine Compounds Chemistry and Application, Ed.Mir, Moscova, 1982, p.210
10. PLETNEV,M.Y., ELEEV, A.F. și ERMOLOV, A.F., Colloidnâi Jurnal, nr.4, 1990, p.41
11. NAPOLI,M., FRACCARO,C., BADAN,B. și SCIPIONI,A., Letter ed Arti, tom CXXXVI, 1977, p.101
12. HU, Ch.M. și TANG,X.Q., J. of Fluorine Chemistry, nr.59, 1992, p.401
13. ADAMSON,W.A., Physical Chemistry of Surfaces, Fourth Edition, Ed.John Wiley & Sons, New York, 1982, p.20, 185
14. DISTASIO,J.I., Surfactants, Detergents and Sequestrants, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1981, p.52, 83


Intrat în redacție: 22 III 1994

IOAN CĂLINESCU
RADU AVRAM

# Obținerea 1-naftolului din tetralină

## III. Dehidrogenarea 1-tetralonei la 1-naftol

C.Z.: 668. 746. 2

*1-tetralone was dehydrogenated to 1-naphthol in the presence of a Pd (5%)/$Al_2O_3$ catalyst. The raw material to be dehydrogenated is obtained from the tetraline oxidation reaction product, by removing the solvent and tetralone concentration [min. 60-65% (g) tetralone].*
*The hydrogen presence [ min. 50% (V)] in the carrier gas is necessary to maintain the catalyst activity. From the studied temperature range (i.e. 270-460$^0$C), the optimum temperature is 330$^0$C, at a >90% tetralone conversion getting a 1-naphtol selectivity of >75%.*

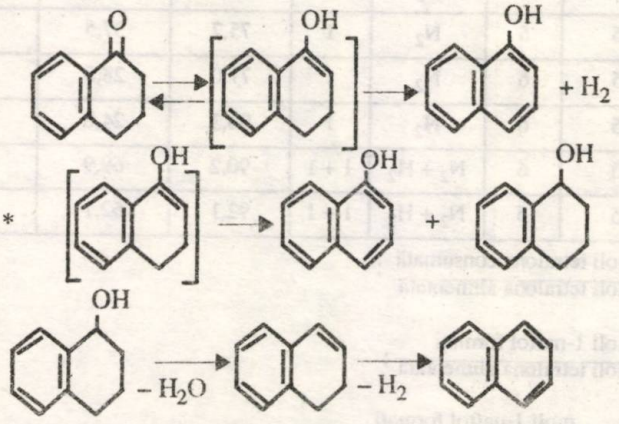
Procesul de obținere a 1-naftolului din tetralină constă din două etape principale: în primul stadiu tetralina se oxidează cu oxigen molecular până la 1-tetralonă și 1-tetralol; în al doilea stadiu amestecul obținut se supune dehidrogenării până la 1-naftol [1, 2]. Înainte de dehidrogenare se poate efectua purificarea 1-tetralonei de solvent, de tetralina nereacționată sau de 1-tetralol [1].

Transformarea 1-tetralonei în 1-naftol se poate realiza prin reacția cu peroxidul de potasiu [3] sau prin dehidrogenare catalitică în fază lichidă sau gazoasă.

Catalizatorii utilizați pentru reacția în fază lichidă au fost sulful depus pe kiselgur [4] sau o suspensie de Ni (Pt) depusă pe un suport poros cu granulație mică [5], conversiile realizate sunt de aproximativ 50%.

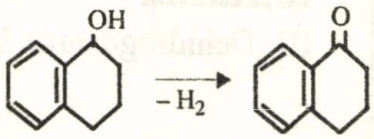
Pentru dehidrogenarea în fază gazoasă au fost testați numeroși catalizatori: Ni, Cu, Fe, Co, Cr, Pt depuși pe oxizi de Ca, Mg, Sr, Zn pe kiselgur sau pe silicagel [6] (randamentul de 1-naftol 83-91%); Ni și Cu depuși pe oxizi de crom promotați cu metale alcaline sub formă de sulfați, azotați, azotiți sau oxizi [7] (randament 88%); Ni-Cr [8,9] (randament 85-88%); săruri de neodim [10]; seleniu metalic [11]; Re/cărbune activ [12] (randament 88%); Re-Pt/$Al_2O_3$ [13] (randament 96%, conversia tetralonei 84%); Pt-Ir/$Al_2O_3$ [14] sau Ni/$Al_2O_3$ [15]

Reacțiile posibile în procesul de dehidrogenare a 1-tetralonei sunt:




Ing. IOAN CĂLINESCU și prof. dr. ing. RADU AVRAM, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Catalizatorul creşte viteza reacţiei (1) mărind astfel selectivitatea transformării 1-tetralonei în 1-naftol. Pentru unii catalizatori [7] este semnalată şi reacţia de dehidrogenare a tetralolului la tetralonă:




(4)

**Partea experimentală**

S-a studiat dehidrogenarea 1 tetralonei la 1-naftol folosind drept catalizator Pd depus pe $\gamma$ $Al_2O_3$ (5%gr. Pd; 400 $m^2/g$; 800 g/l; dimensiuni pori: < 25 μ - 12%, < 50μ - 52%, < 100μ - 95%).

Drept materie primă s-a folosit un concentrat de 1-tetralonă obţinut din masa de reacţie rezultată la oxidarea tetralinei din care s-a îndepărtat prin spălări repetate cu apă N metil pirolidona şi care s-a supus apoi unei distilări fracţionate în vid.

S-au obţinut în felul acesta, în funcţie de mărimea fracţiei culese la distilare două tipuri de concentrat de tetralonă: cu 55 respectiv cu 65%gr. tetralonă (restul fiind tetralol, 3-4% şi tetralină, 31-42%).

**Tabelul 1**

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA DEHIDROGENAREA TETRALONEI PE CATALIZATOR Pd 5% PE $Al_2O_3$

| Nr. exp. | Temperatura, °C | Alimentarea reactorului | | | | Conversia[1] tetralonei | Conversia utilă[2] tetralonei | Selectivitatea[3] în 1-naftol | Grad recuperare |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $[tetralona]_o$ | ml/h | gaz | l/h | | | | |
| 1. | 270 | 55 | 6 | $H_2$ | 1 | –[4] | 7,8 | – | 45,8 |
| 2. | 330 | 55 | 6 | $H_2$ | 1 | – | 23,4 | – | 97,4 |
| 3. | 400 | 55 | 6 | $H_2$ | 1 | – | 18,5 | – | 84,3 |
| 4. | 440 | 55 | 6 | $H_2$ | 1 | – | 14,6 | – | 55,8 |
| 5. | 460 | 55 | 6 | $H_2$ | 1 | – | 11,3 | – | 55,2 |
| 6. | 270 | 65 | 6 | $H_2$ | 1 | 92,1 | 12,3 | 13,4 | 96,9 |
| 7. | 330 | 65 | 6 | $H_2$ | 1 | 95,7 | 49,8 | 52,0 | 97,2 |
| 8. | 400 | 65 | 6 | $H_2$ | 1 | 97,5 | 34,8 | 35,7 | 95,2 |
| 9. | 440 | 65 | 6 | $H_2$ | 1 | 98,6 | 21,3 | 21,6 | 91,4 |
| 10. | 270 | 65 | 6 | $N_2$ | 1 | 67,9 | 17,9 | 26,3 | 68,3 |
| 11. | 330 | 65 | 6 | $N_2$ | 1 | 75,7 | 37,5 | 49,5 | 85,3 |
| 12. | 400 | 65 | 6 | $N_2$ | 1 | 77,0 | 28,5 | 37,0 | 81,0 |
| 13. | 440 | 65 | 6 | $N_2$ | 1 | 90,3 | 24,8 | 27,5 | 74,3 |
| 14. | 330 | 65 | 6 | $N_2 + H_2$ | 1 + 1 | 90,2 | 69,9 | 77,5 | 98,0 |
| 15. | 500 | 65 | 6 | $N_2 + H_2$ | 1 + 1 | 92,1 | 62,1 | 67,4 | 95,8 |

1) conversia tetralonei = $\frac{\text{moli tetralona consumată}}{\text{moli tetralona alimentată}}$;

2) conversia utilă = $\frac{\text{moli 1-naftol formaţi}}{\text{moli tetralona alimentată}}$;

3) selectivitatea în 1-naftol = $\frac{\text{moli 1-naftol formaţi}}{\text{moli tetralona consumată}}$;

4) – nedeterminat

Reactorul, în care s-a realizat dehidrogenarea, a fost un tub de cuarț, introdus într-un cuptor termostatat, care avea două zone: zona de evaporare a tetralonei în curentul de gaz introdus și zona de reacție propriu-zisă, în care curentul gazos de tetralonă și gaz antrenant trece peste un strat fix de catalizator (20g). La ieșirea din reactor produsele de reacție condensează într-un răcitor cu aer, iar gazele barbotează printr-un vas cu acid acetic pentru reținerea produșilor necondensați.

Analiza conținutului în 1-tetralonă, atât al materiei prime, cât și al produșilor de reacție, s-a făcut prin reacția cu clorhidratul de hidroxilamină urmată de titrarea potențiometrică a acidului clorhidric [16, 17].

Analiza conținutului în 1-naftol al produșilor de reacție s-a realizat prin metoda cuplării azotice [18]. În aceste condiții s-au realizat câteva seturi de experimentări utilizând o materie primă cu concentrație de tetralonă de 55 sau 65%, drept gaz purtător $N_2$, $H_2$ sau un amestec echimolar al lor și temperaturi de reacție diferite cuprinse între 270 - 460°C.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele experimentale. Gradul de recuperare se referă la raportul de masă dintre produșii alimentați în reactor și cei rezultați.

**Interpretarea rezultatelor**

Analiza rezultatelor prezentate în tabelul 1 duce la următoarele observații:

- Conținutul în 1-tetralonă al materiei prime supuse dehidrogenării este foarte important, la o concentrație în tetralonă mai mică de 60% conversia utilă a tetralonei este mică (exp. 1-5), acest fapt poate fi datorat interferenței în proces a produșilor secundari de la oxidarea tetralinei.

- Natura gazului antrenant: utilizarea hidrogenului (exp. 6-9) determină obținerea de conversii ale tetralonei mai mari decât cele obținute în cazul utilizării azotului (exp.10-13).Acest fapt poate fi datorat micșorării degradării materiilor prime în produse rășinoase ce pot obtura centrii activi ai catalizatorului. Această presupunere este confirmată și de valorile determinate pentru gradul de recuperare care sunt mai mari în cazul utilizării hidrogenului, decât cele obținute când se folosește azotul. Utilizând drept gaz antrenant un amestec echimolar de $H_2$ și $N_2$ (exp. 14-15) dar cu un debit dublu față de experiențele precedente se reușește menținerea activității catalizatorului la un nivel ridicat (conversii și selectivități mari), dar și un grad de recuperare ridicat.

- Temperatura de reacție: pe intervalul studiat (270 - 460°C) temperatura optimă este în jurul valorii de 330°C, la temperaturi mai mici scade conversia tetralonei și selectivitatea în naftol, iar la temperaturi mai mari, datorită degradării produșilor de reacție, scade selectivitatea în 1-naftol și gradul de recuperare.

**Concluzii**

Studiind dehidrogenarea, în fază gazoasă, a 1-tetralonei la 1-naftol, într-un reactor cu strat fix de catalizator Pd 5%/$Al_2O_3$, se constată următoarele:

- conținutul în 1-tetralonă al materiei prime trebuie să fie de minim 60%;
- gazul antrenant va conține minim 50% $H_2$ (restul $N_2$);
- timpul de staționare trebuie corect ales pentru a evita descompunerea produșilor de reacție;
- temperatura optimă de reacție este în jurul valorii de 330°C.

**Bibliografie**


1. TROFIMOV, V.J., LEVKOV, I.L. și JOKUBSON, A.M., Kim. Prom. **3**, 1973, p. 192
2. CĂLINESCU, I. și AVRAM, R., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 2, 1994, p. 97
3. LISSEL M., Tetrahedron Lett. **25**, nr. 21, 1984, p. 2213
4. *** Brevet Franța, 1230455, 1960
5. GAC, R. și ZEPPIERI, L., Brevet Franța, 1344298, 1963 CA 60: 10621f
6. *** Brevet SUA, 3336399, 1966
7. *** Brevet SUA, 3340311, 1967
8. SUȘKOV, V.V. și DOSOVIȚKI, E.I., Brevet URSS, 170999, Bul. Izobret, nr. 10, 1965
9. *** Brevet SUA, 3354231, 1966
10. *** Brevet SUA, 3402210, 1967
11. VOROȘILOV, I.I. și KOPTIUG, V.A., Zh. Org. Him. **28**, 1958, p. 2981
12. SOBOLEV, V.V., SIBAROV, D.A., UGLOVOI, A.B. și PROSKURYAKOV, V.A., Zh. Prikl. Kim., **52**, nr. 2, 1979, p. 450
13. SOBOLEV, V.V., SIBAROV D.A., UGLOVOI, A.B. și PROSKURYAKOV V.A., Zh. Prikl. Kim., **52**, nr. 3, 1979, p. 678
14. *** Agency of Industrial Science and Technology, Brevet Japonia, 81333.035, 1979, CA 95: 13541p
15. HEIFET, M.V., SIBAROV, D.A., SOBOLEV, V.V. și PETROVA, N.A. Zh. Prikl. Kim., **59**, nr. 5, 1986, p. 1069
16. SYDNEY SIGGIA PH. D., Quantitative Organic Analysis via Functional Group, ediția a 3-a, Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966, p. 73
17. *** Organicum - Chimie Organică Preparativă, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 425
18. SANIELEVICI, H. și URSEANU, F., Analize de intermediari aromatici și de coloranți organici, Ed. Tehnică, București, 1985, p. 75


Intrat în redacție: 19 IX 1992

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
EMILIA BĂRBULESCU

# Direcţii de valorificare a ciclohexen-2-onei-1

C.Z.: 547. 592. 2

*The direct bromination of cyclohexanone for obtained cyclohexene-2-one-1 are presented.*
*Similarly the cyclohexanone-2-one-1 are obtained by pyrolytic method of 2-acetoxicyclohexanone. For simile the condensation of acetylacetic ester with acroleine, by Michael reaction, is also presented.*
*The structures of sinthetized products was confirmed by specifical reactions and by IR spectroscopy.*

Cercetările în domeniul sintezelor ciclohexen-2-onei-1 şi derivaţilor săi au căpătat o extindere din ce în ce mai mare, datorită importanţei teoretice şi posibilităţilor de utilizare în practică a produselor din această clasă.

Astfel, atât ciclohexen-2-ona-1, cât şi derivaţii săi s-au dovedit a fi compuşi cu reactivitate mare, care servesc ca materii prime sau intermediari în sinteza unor substanţe policiclice cu acţiune fiziologică, ca de exemplu în clasa 19-norsteroidelor [1], în care se găsesc mulţi compuşi cu proprietăţi anabolice, androgene şi progestagene sau a lumisteroidelor.

Ciclohexenele substituite [2] pot fi utilizate de asemenea ca stimulatori în creşterea plantelor, ca fungicide, acaricide şi insecticide.

Cât priveşte ciclohexenonele analoage ale cineronelor şi piretronelor (esteri Hagemann) [3,4] s-au dovedit a fi intermediari în obţinerea steroizilor, inhibitori de neoplasm, insecticite.

În acelaşi timp ciclohexen-2-ona-1 şi derivaţii săi se regăsesc a fi derivaţi ai terpenelor şi sesquiterpenelor [5], hidrocarburi mult răspândite în uleiurile eterice; în acest sens poate fi amintită β-ionona, terpen monociclic utilizat în parfumerie (miros de violete) şi ca element de structură esenţial pentru activitatea vitaminică, carvona al cărui izomer dextrogir prezintă miros de chimen şi se găseşte în uleiul şi sămânţa de chimen şi mărar.

Ce sesquiterpenoid poate fi amintită vetivona, care se găseşte în uleiul eteric de vetiver şi îşi dovedeşte importanţa de asemenea pentru industria parfumurilor.

Ciclohexenele pot fi utilizate în cantităţi mici şi ca agenţi de aromatizare (mirodenii) [6,7] în vederea modificării proprietăţilor organoleptice ale unor alimente (băuturi nealcoolice, preparate din cartofi, carne), sau a tabacului. Se regăsesc ca substanţe de bază pentru unele produse farmaceutice, plastifianţi sau ca substanţe necesare întreţinerii fibrelor şi firelor textile (antimolii).

Datorită interesului practic pe care îl prezintă chimia ciclohexen-2-onei-1, în literatură sunt descrise numeroase reacţii chimice ale acesteia şi derivaţilor dintre care se menţionează 5,5-dimetil-ciclohexen-2-ona,1,3 disubstituită cu evidente proprietăţi insectofungicide [8] şi erbicide [9-18] (tabelul 1 şi 2).

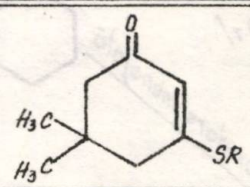
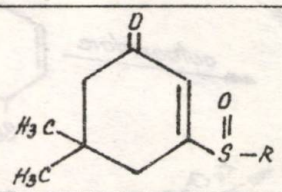
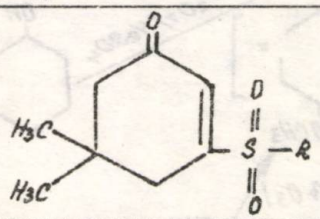
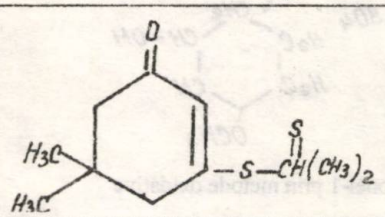
În general, metodele de obţinere a ciclohexen-2-onei-1 şi derivaţilor se bazează pe reacţii de ciclizare şi ciclodeshidratare, reacţii de oxidare sau reducere a unor intermediari adecvaţi, cât şi prin metode pirolitice (schemele 1,2).

De remarcat este faptul că atât ciclohexen-2-ona-1, cât şi derivaţii se pot determina spectrofotometric, polarografic ca şi alte cetone α,β-nesaturate sau sub formă de compuşi caracteristici ca: oxima, hidrazona şi 2,4-dinitrofenilhidrazona.

Conf.dr.chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN, Academia de Studii Economice, Facultatea de Management.
Dr.chim. EMILIA BĂRBULESCU, Institutul de Cercetari şi Tehnologie pentru Construcţii de Maşini

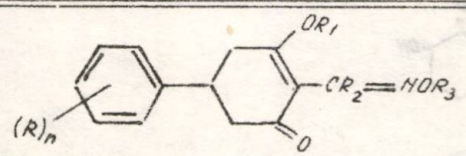
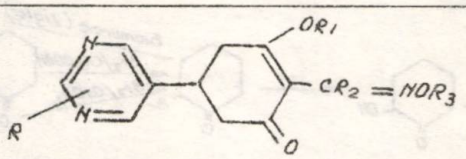
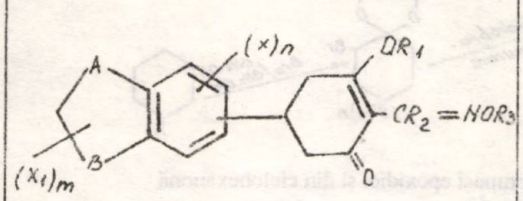
**Tabelul 1**

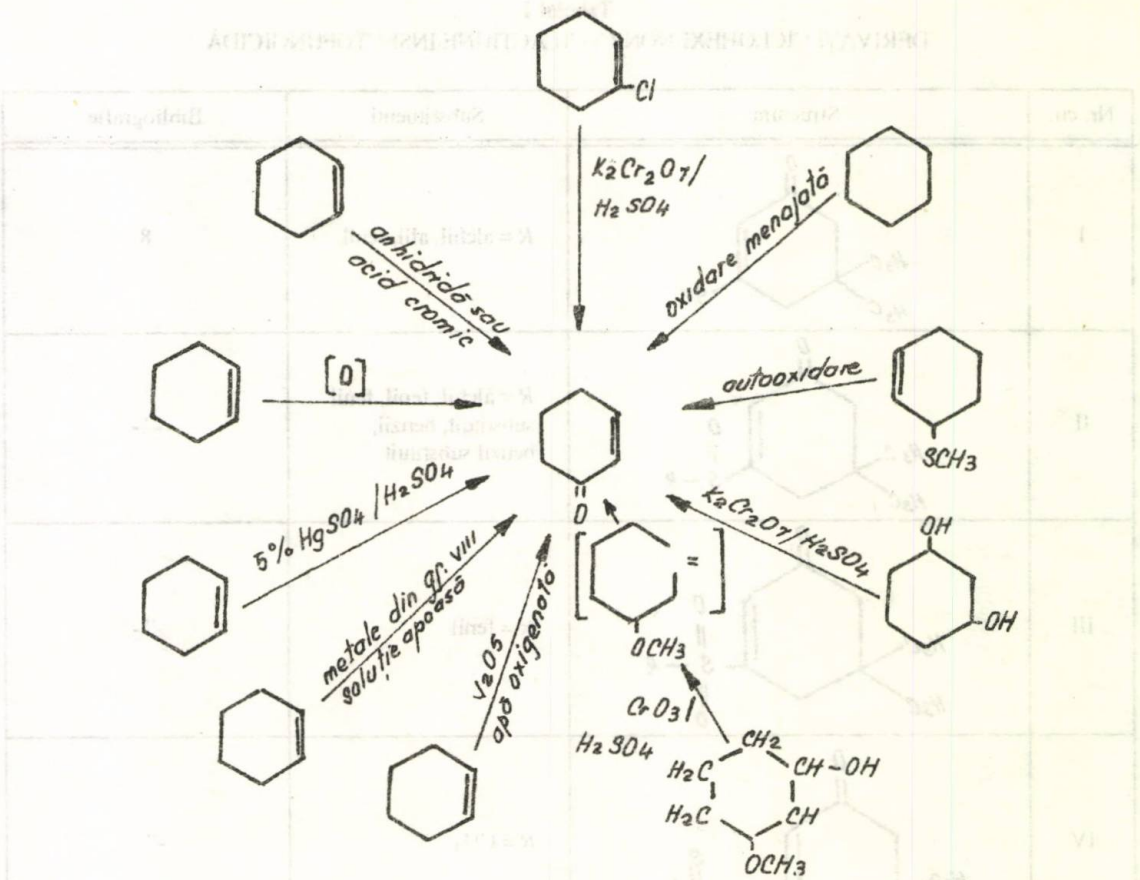
DERIVAȚI CICLOHEXENONICI CU ACȚIUNE INSECTOFUNGICIDĂ

| Nr. ctr. | Structura | Substituenți | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| I |  | $R$ = alchil, alil, fenil | 8 |
| II |  | $R$ = alchil, fenil, fenil substituit, benzil, benzil substituit | -"- |
| III |  | $R$ = fenil | -"- |
| IV |  | $R = CH_3$ | -"- |

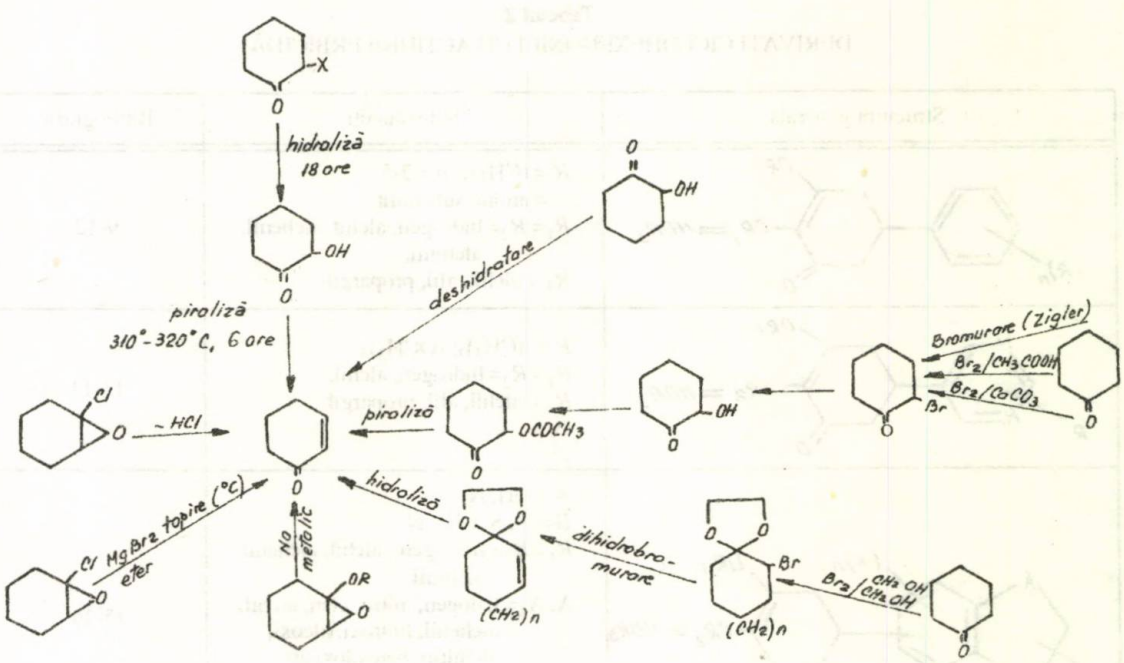
**Tabelul 2**

DERIVAȚI CICLOHEXENONICI CU ACȚIUNE ERBICIDĂ

| Structura generală | Substituenți | Bibliografie |
|---|---|---|
|  | $R = (CH_3)_n$; $n$ = 2-5 = amino substituit<br>$R_1 = R_2$ = hidrogen, alchil, alchenil, alchinil;<br>$R_3$ = alchil, alil, propargil. | 9-12 |
|  | $R = (CH_3)_3$; $(OCH_3)_3$<br>$R_1 = R_2$ = hidrogen, alchil;<br>$R_3$ = alchil, alil, propargil. | 13-14 |
|  | $A$ = CH, N<br>$B$ = O, S, $CH_2$, N<br>$R_1 = R_2$ = hidrogen, alchil, alchenil, alchinil<br>$X, X_1$ = halogen, nitro, cian, alchil, alchenil, hidroxi, alcoxi, alchiltio, benzoloxi etc.<br>$R_3$ = alchil, alil<br>$m$ = 0 - 3<br>$n$ = 1 - 5 | 15-16 |




Schema 1. Sinteza ciclohexen-2-onei-1 prin metode oxidative




Schema 2. Obținerea ciclohexen-2-onei-1 din compuși epoxidici și din ciclohexanonă

**Partea experimentală**

*Sinteza ciclohexen-2-onei-1 (I) prin bromurarea directă a ciclohexanonei*

Într-un balon cu 4 gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, termometru şi agitare mecanică se introduc 39 $cm^3$ (0,4 moli) ciclohexanonă proaspăt distilată şi 500 $cm^3$ etilenglicol la temperatura camerei. Amestecul de reacţie se încălzeşte la temperatura de 35-40°C (pe baia de apă) pentru iniţierea reacţiei şi se adaugă câteva picături de brom. Apoi se răceşte la temperatura de 15-20°C şi se continuă adăugarea sub agitare a întregii cantităţi de brom (65 g).

Se adaugă sub agitare 100 g $Na_2CO_3$ anhidru şi 400 $cm^3$ eter etilic anhidru, după care se adaugă în porţiuni 500 $cm^3$ apă.

Se separă stratul organic şi se usucă pe $Na_2SO_4$ anhidru.

După filtrare se îndepărtează eterul etilic şi apoi se distilează la presiune redusă brometilencetalul ciclohexanonei p.f. 90,5-92,5°C/5 mm Hg.

Dehidrobromurarea Br-etilen-cetalului are loc la reflux timp de 18 h în soluţie (200 $cm^3$) metoxid de sodiu, după care se adaugă soluţie (400 $cm^3$) de NaCl saturată. Produsul de reacţie se extrage cu eter etilic (2x400 $cm^3$), se usucă pe $Na_2SO_4$ anhidru, se îndepărtează eterul şi se distilează cetalul (86,5-88,5°C/ 23 mm Hg) obţinându-se un randament de 75% şi $n_D^{27}$=1,4775.

Cetalul astfel obţinut este hidrolizat la ciclohexen -2-onă-1 prin agitare cu un volum egal de $H_2SO_4$ 30% timp de 5 min.

Produsul de reacţie se extrage cu eter etilic, iar extractul eteric este spălat cu soluţie diluată de $Na_2CO_3$, uscat pe $Na_2SO_4$ anhidru şi după filtrare se îndepărtează eterul etilic şi se separă ciclohexen-2-onă-1.

Prin distilare în vid (p.f. 40°C/28 mmHg) se obţine cu randament 45% ciclohexen-2-ona-1 care prezintă miros specific şi decolorează foarte repede apa de brom. Are $n_D^w$ = 1,4842.

*Sinteza 2-acetoxi ciclohexanonei (II)*

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 100 g (1,02 moli) acetat de potasiu proaspăt calcinat, 1 mol (176 g) bromciclohexanonă, 240 $cm^3$ acid acetic glacial şi 10 $cm^3$ anhidridă acetică. Amestecul de reacţie se încălzeşte sub reflux pe baia de aer timp de 6 h. Apoi se înlătură la vid acidul acetic, se diluează cu 250 $cm^3$ apă şi se extrage cu eter etilic (3x50 $cm^3$).

Extractele eterice se unesc şi se spală cu o soluţie saturată de NaCl. Extractul eteric se usucă pe $Na_2SO_4$ anhidru, se filtrează şi se distilează.

2-Acetoxiciclohexanonă s-a distilat la 120-123°C/ 12 mmHg, p.t. 36-41,5°C. S-au obţinut 125 g. Randament 80%.

*Reacţia ciclohexen-2-onei-1 cu hidroxilamina*

Prin reacţia ciclohexen-2-onei-1 cu clorhidratul de hidroxilamină în prezenţa piridinei s-a obţinut oxima corespunzătoare.

Reacţia s-a efectuat într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent în care s-au introdus 1 g cetonă, 2g clorhidrat de hidroxilamină, 20 $cm^3$ etanol şi 1 $cm^3$ piridină.

Se refluxează pe baia de apă timp de 4-5 h.

Se îndepărtează etanolul la vid, se adaugă 10 $cm^3$ apă, se răceşte şi se filtrează.

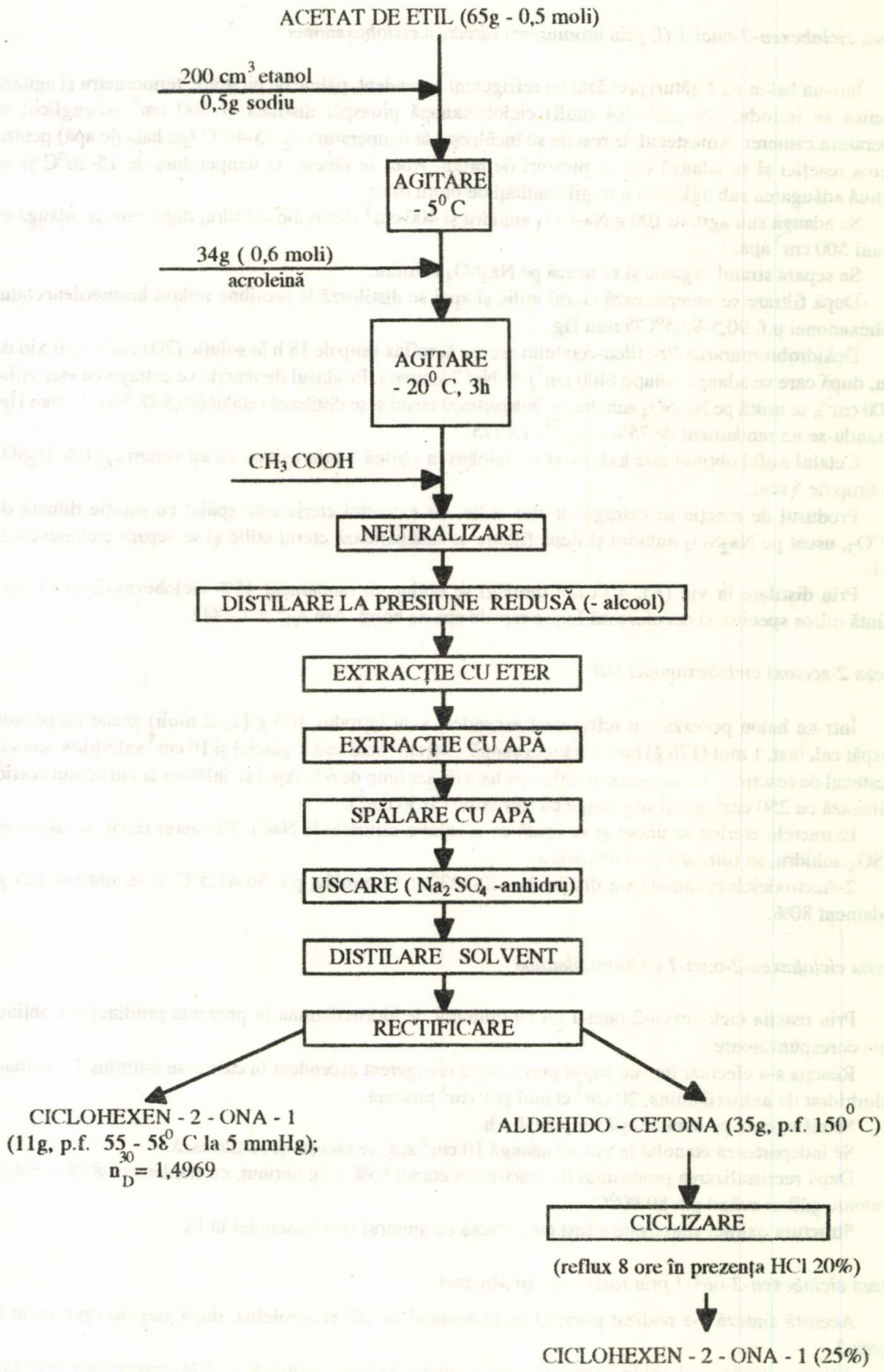
După recristalizarea produsului de reacţie din etanol 95% s-au obţinut, cu randament 80%, cristale de culoare gălbui având p.t. 89-90°C.

Structura oximei sintetizate a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei în IR.

*Sinteza ciclohexen-2-onă-1 prin reacţie de tip Michael*

Această sinteză s-a realizat pornind de la acetatul de etil şi acroleină, după etapele prezentate în schema 3.

Actinaea acidului clorhidric gazos şi uscat în mediu de benzen timp de 12 h la temperatura ambiantă nu duce decât la un randament de 20-21% deci, permite recuperarea unei părţi de aldehido-cetonă (30-36%) care nu s-a putut cicliza iniţial.

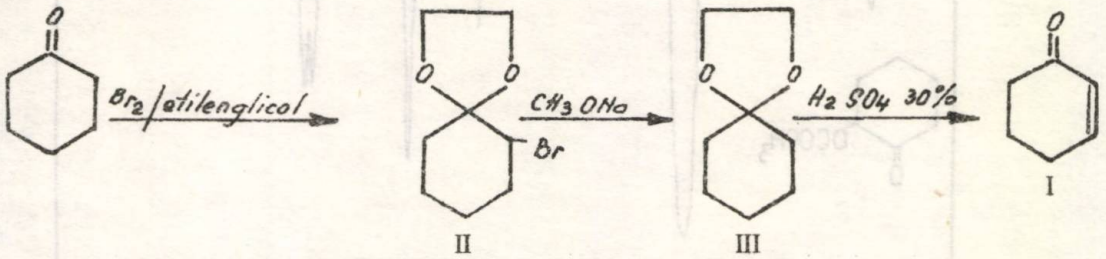



Schema 3. Fluxul tehnologic al sintezei ciclohexen-2-onă-1 prin reacție de tip Michael

**Rezultate şi discuţii**

Lucrările efectuate au avut drept scop obţinerea ciclohexen-2-onei-1 (I) prin bromurarea directă a ciclohexenonei [19], prin metoda pirolitică a 2-acetilciclohexanonei[20], cât şi printr-o reacţie clasică de tip Michael pornind de la acetatul de etil şi acroleină [21]. Caracterizarea compuşilor sintetizaţi s-a efectuat prin metode fizico-chimice specifice structurii ciclohexen-2-onei-1 [22,23].

*Bromurarea directă a ciclohexanonei* în etilenglicol la temperatura de 15-20°C duce la brometilencetalul ciclohexanonei (II) care prin dehidrobromurare la reflux cu metoxid de sodiu formează cetalul ciclohexenonei (III) cu randament de 75%. Cetalul prin hidroliză cu acid sulfuric diluat formează ciclohexen-2-onă-1. (I)




În figura 1 este prezentat spectrul de absorbţie în IR al ciclohexen-2-onei-1 care confirmă structura acesteia prin următoarele benzi caracteristice: banda de la 3020-3030 $cm^{-1}$ corespunde vibraţiei $\nu_{C-H}$; benzile puternice de la 2955şi 2875 aparţin vibraţiilor $\nu_{CH_2}$ din ciclul benzenic; banda de la 1730 foarte puternică este datorată vibraţiei $\nu_{C=O}$. Apare cu un umăr banda $\nu_{C=C}$ deci ciclohexenă de la 1650 $cm^{-1}$ şi de asemenea banda $\delta_{CH_2}$ de la 1458 $cm^{-1}$ deplasată cu 8 $cm^{-1}$ faţă de datele din literatură pentru ciclohexenă.

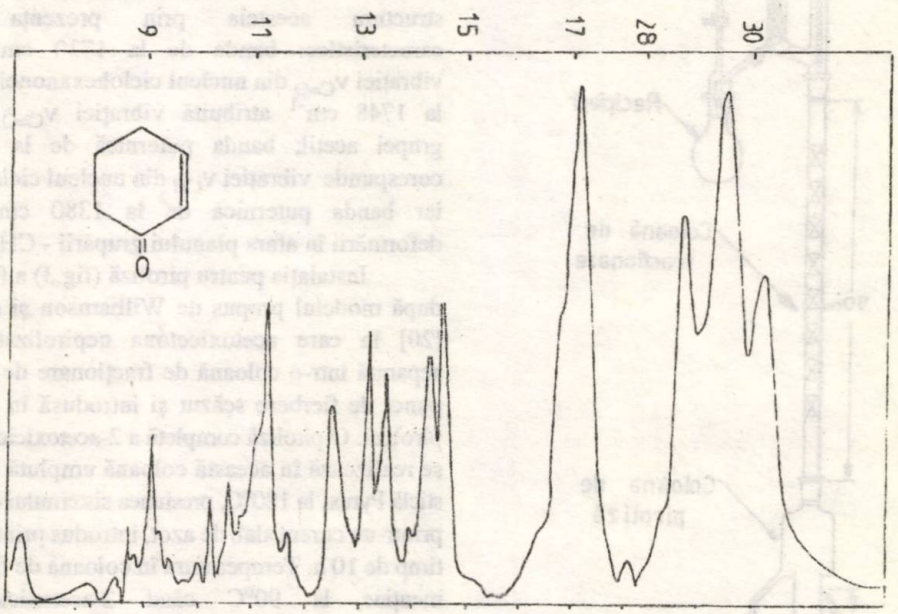
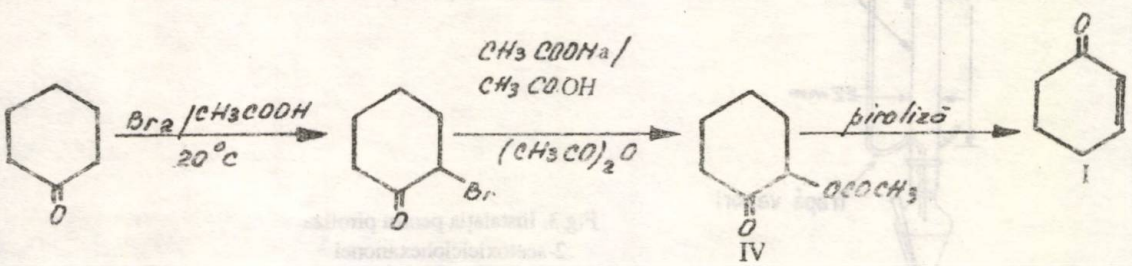



Fig.1. Spectrul IR al 2-acetoxiciclohexanonei

*Metoda pirolitică* utilizează pentru piroliză 2-acetoxiciclohexanona(IV) care a fost sintetizată conform reacţiei:.



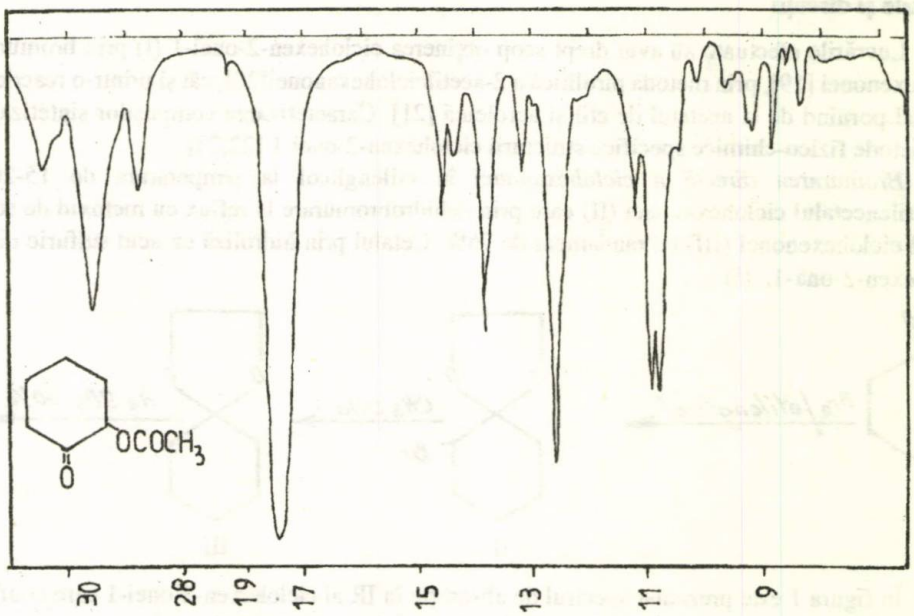



Fig.2. Spectrul IR al ciclohexen-2-onei-1

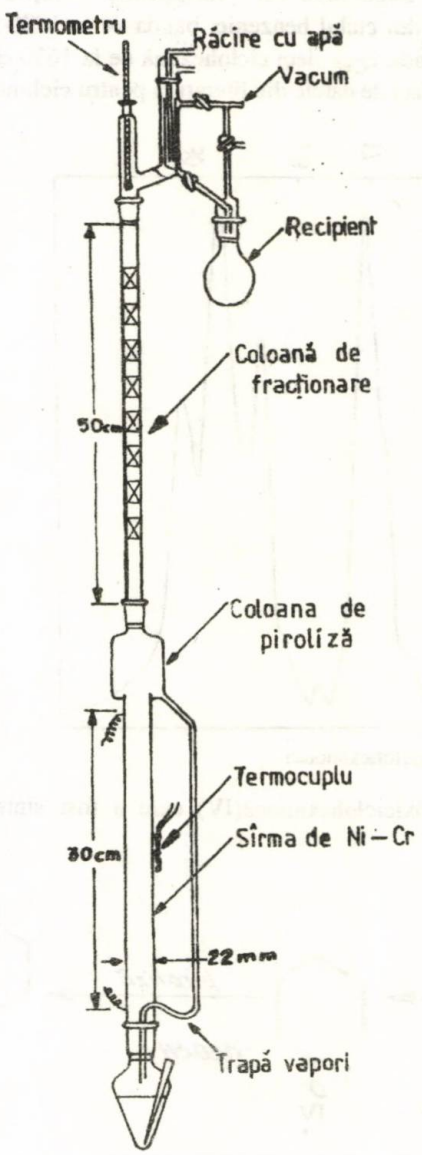



Fig.3. Instalația pentru piroliza 2-acetoxiciclohexanonei

În figura 2 este prezentat spectrul IR al 2-acetoxiciclohexanonei sintetizate, care confirmă structura acesteia prin prezența benzilor caracteristice: banda de la 1730 $cm^{-1}$ atribuită vibrației $\nu_{C=O}$ din nucleul ciclohexanonei și banda de la 1748 $cm^{-1}$ atribuită vibrației $\nu_{C=O}$ aparținând grupei acetil; banda puternică de la 2920 $cm^{-1}$ corespunde vibrației $\nu_{CH_2}$ din nucleul ciclohexanonei, iar banda puternică de la 1380 $cm^{-1}$ aparține deformării în afara planului grupării - $CH_3$.

Instalația pentru piroliză (fig.3) a fost realizată după modelul propus de Williamson și colaboratori [20] în care acetoxicetona nepirolizată poate fi separată într-o coloană de fracționare de produșii cu punct de fierbere scăzut și introdusă în sistemul de piroliză. O piroliză completă a 2-acetoxiciclohexanonei se realizează în această coloană umplută cu inele din sticlă Pyrex, la 180°C, presiunea sistemului de 8-10 mm, printr-un curent slab de azot, introdus printr-un capilar timp de 10 h. Temperatura în coloana de fracționare se menține la 90°C când 2-acetoxiciclohexanona nepirolizată nu mai distilează. Temperatura coloanei de piroliză se măsoară cu un termocuplu extern din cupru-constantan, care se menține la o valoare constantă ( ± 2°).

## Concluzii

A fost sintetizată ciclohexen-2-ona-1 prin metodele de bromurare a ciclohexanonei, prin piroliza 2-acetoxiciclohexanonei într-un aparat de piroliză cu reciclu, cât şi printr-o reacţie de tip Michael.

Cetona nesaturată obţinută a fost identificată prin reacţia cu apa de brom, cât şi prin obţinerea oximei corespunzătoare.

## Bibliografie


1. RAE,V., BEN, S.R. şi SAREL,S., Tetrahedron Letters, **49**, 1970, p.4233
2. TOBIAS,M.A., J.Org.Chem., **35**, 1970, p.1709
3. NASIPURI,D., SARKOV,G., ROY,R. şi GUHA,M., J.Indian Chem.Soc., **41**, 1966, p.243
4. SAKAR,G. şi NASIPURI,D., J.Indian Chem.Soc., **45**, 1968, p.3
5. JENNINGS,P.W., Dissertation, Univesity of Utah, 1965
6. EDINARD,D., Helv.Chim.Acta, **57**, 1974, p.2087
7. JAMURA,Y., SAKAGUCHI,T., KAWASAKI. şi KITA,Y., Heterocycles, **2**, nr.15, 1974, p.645
8. POJE.A.J şi NEWALLIS,P.E., Brevet SUA 3820975, 1974
9. WARNER,R.B. şi SLAFER,J.W., Brevet SUA 2124198, 1984
10. GRACIET,B., Brevet E P 128642, 1984
11. WATSON,K.G. şi BIRD,G.J., Brevet E P 133 349, 1985
12. WATSON,K.G. şi BIRD,G.J. şi CROSS.L.E., Brevet E P 85529, 1983
13. x x x Brevet Japonia 595669, 1984
14. WATSON,K.G. şi FARQUARSON,G.J., Brevet E P. 102823; 1984
15. CONWAY,R.J. şi WATSON,K.G., Brevet E.P. 125094, 1984
16. BIRD,G.J. şi FARQUHRSON,G.J. Brevet E P 1214992, 1984
17. ŞERBAN,A., WATSON,K.G. şi BIRD,G.J., Brevet SUA 4511391, 1985
18. BIRD, G.J. şi WATSON,K.G., Brevet E P 125059, 1984
19. GABISCH,E.W., J.Chem.Ind., 41, 1964, p.1715; **30**,1965, p.109
20. WILLIAMSON,K.L., J.Org.Chem., **27**, 1962, p.1612
21. MICHAEL,A., Organic Reactions, 10, 1959, p.179
22. CĂLIN,C.G., Teză de doctorat-iulie 1982, microsimpozion ICECHIM, ian. 1984
23. CĂLIN,C.G., BĂRBULESCU,E., POP,E. şi GHEORGHIŢA,E., Simpozion ASE, mai 1986


Intrat în redacţie: 14 IV 1992

ION CIOCĂZANU
DINU ZĂVOIANU

# Structura şi reactivitatea nitrililor

## Căldura de combustie şi de formare a unor fenilacetonitrili substituiţi

C.Z.: 547. 339. 2

*By determining the combustion and substituted phenilacetonitriles-formation, the influence of electronic and steric effects upon molecular stability is rendered evident.*

Într-o serie de lucrări anterioare [1-4] s-a urmărit comportarea la hidroliză alcalină a unor serii de acetonitrili substituiţi cu radicali diferiţi, care se deosebesc între ei în special prin greutatea moleculară şi prin ramificarea lor, în scopul de a stabili influenţele acestor factori asupra constantelor de viteză şi a parametrilor de activare.

Astfel, s-a constatat că în cazul acetonitrililor substituiţi de tip secundar sau terţiar, se manifestă două efecte asupra vitezei de reacţie şi anume: efectul de volum şi efectul de inhibiţie sterică a solvatării. În funcţie de conformaţia spaţială a radicalilor substituenţi se face simţit unul sau altul din cele două efecte amintite.

Într-o altă serie de lucrări [5-14], s-a constatat influenţa exercitată de către substituenţii respingători sau atrăgători din molecula unor nitrili, amide, acizi şi azoderivaţi α,β-nesaturaţi asupra valorilor căldurilor de combustie şi de formare. Rezultatele obţinute au servit la studiul hidrolizei aminonitrilor secundari în formarea prebiotică a aminoacizilor [15].

În această lucrare sunt prezentate în continuare cercetările privind relaţiile între structura şi reactivitatea unor fenilacetonitrili substituiţi prin determinarea căldurilor de combustie şi de formare pentru următorii compuşi: etilfenilacetonitril, *n*-propilfenilacetonitril, izopropilfenilacetonitril, *n*-butilfenil acetonitril, izobutilfenilacetonitril, sec-butilfenilacetonitril, *n*-amilfenilacetonitril, izo-amilfenilacetonitril, ciclopentilfenilacetonitril şi ciclohexilfenilacetonitril.

### Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkampf). Prin intermediul unui sistem de termistoare legate în serie, cele două incinte ale aparatului sunt aduse tot timpul la aceeaşi temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat cu sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002-0,003°C. Iniţierea reacţiei de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel şi a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm) la temperatura de 298,15°K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,57 cal/°C prin efectuarea combustiei acidului benzoic [16].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant $\Delta cU^{\circ}$ s-a făcut prin utilizarea relaţiei:

$$\Delta cU^{\circ} = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

C este capacitatea calorică a sistemului, cal/°C;

$Q_1$ - căldura degajată de arderea firului de bumbac, cal;

Conf.dr.chim.ION CIOCĂZEANU, prof.dr.chim.DINU ZĂVOIANU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

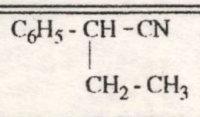
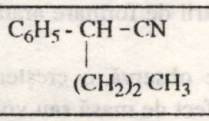
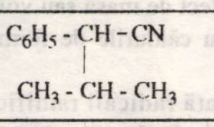
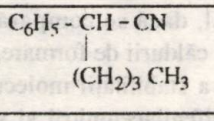
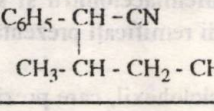
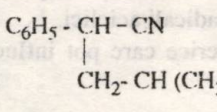
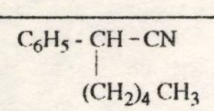
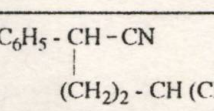
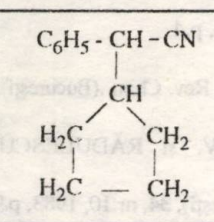
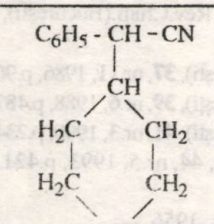
$Q_2$ - căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;

T - variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei .

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [16].

Căldura de combustie la presiune constantă ($\Delta cH^o$) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant($\Delta cU^o$), avându-se în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

**Tabelul 1**

| Nitrilul | Formula brută | $\Delta cH$ (298,15 K) kcal. $mol^{-1}$ | $\Delta fH$ (298,15 K) kcal. $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|
|  | $C_{10}H_{11}N$ | -1338,24 | 23,74 |
|  | $C_{11}H_{13}N$ | -1494,23 | 17,68 |
|  | $C_{11}H_{13}N$ | -1492,45 | 16,30 |
|  | $C_{12}H_{15}N$ | -1653,12 | 12,12 |
|  | $C_{12}H_{15}N$ | -1652,98 | 11,98 |
|  | $C_{12}H_{15}N$ | -1651,86 | 10,86 |
|  | $C_{13}H_{17}N$ | -1810,56 | 7,19 |
|  | $C_{13}H_{17}N$ | -1809,67 | 6,30 |
|  | $C_{13}H_{15}N$ | -1758,08 | 23,03 |
|  | $C_{14}H_{17}N$ | -1915,52 | 18,10 |

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_e$ se determină din căldura sa de combustie ($\Delta cH^o$) potrivit legii lui Hess, după relația:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2} + \Delta fH^0_{H_2O}\frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde: $\Delta fH^0_{CO_2}$, $\Delta fH^0_{H_2O\,(l)}$ și $\Delta fH^0_{HX}$ sunt căldurile de formare cunoscute [16] ale dioxidului de carbon, apei și acidului halogenat obținut. Căldurile standard de combustie și de formare a substanțelor studiate sunt consemnate în tabelul 1.

**Interpretarea rezultatelor**

Din datele consemnate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanța respectivă conține legături puternice, deci are o stabilitate mare.

Examinând datele pentru etilfenilacetonitril și *n*-propil feniacetonitril se observă o creștere a stabilității moleculare pentru *n*-propil, datorită unui efect steric de volum. Acest efect de masă sau volum se manifestă și în cazul termenilor cu *n*-butil și *n*-amil, valorile obținute pentru căldurile de formare diminuând continuu.

O constatare interesantă poate fi făcută în cazul termenilor care prezintă radicali ramificați în apropierea centrului de reacție, care este gruparea funcțională nitril.Astfel, dacă se compară *n*-propilfenilacetonitrilul cu izopropilfenilacetonitrilul, se observă scăderea valorii căldurii de formare, ca urmare a unghiului solid al radicalului izopropil, ceea ce conduce la o creștere a stabilității moleculei nitrilului respectiv. Aceeași constatare poate fi făcută și pentru perechile *n*-butilfenilacetonitril și sec-butilfenilacetonitril, respectiv *n*-amilfenilacetonitril și izoamilfenilacetonitril, nitrilii remificați prezentând mai multă stabilitate moleculară.

Interesantă pare comportarea nitrililor substituiți cu radicalii ciclopentil și ciclohexil, care prezintă valori mai ridicate pentru căldura de formare, comparativ cu nitrilii substituiți cu radicali aciclici.

În concluzie, în această lucrare, au fost puse în evidență unele efecte sterice care pot influența stabilitatea moleculară a nitrililor.

**Bibliografie**


1. ZĂVOIANU,D., Chem.Oil Gase in Rom., **4**, 1960, p.16
2. ZĂVOIANU,D. și CAVADIA,E., Rev. Chim.(București), **22**, nr.2, 1971, p.129
3. ZĂVOIANU,D.,Anal.Seria St.Naturii, Univ.București, **2**, 1971, p.183
4. ZĂVOIANU,D. și BORNAZ,C., Rev.Chim.,(București), **28**, nr.6.1977, p.518
5. CIOCĂZANU,I., DOGARU,V. și ZĂVOIANU,D., Rev.Chim.(București), **27**, nr.1, 1976, p.4
6. CIOCĂZANU,I., DOGARU,V. și ZĂVOIANU,D., Rev.Roum.Chim., **22**, 1977, p.309
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE,S. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chim .(București), **29**, nr.2, nr. 2, 1978, p.114
8. ZĂVOIANU,D.,PERIȘANU,S., MOGA-GHEORGHE,S., BORNAZ,C., GĂMAN,V. și RĂDULESCU,A., Rev.Chim.(București), **33**, nr,5, 1982, p.433
9. ZĂVOIANU,D.,PERIȘANU,S., MOGA-GHEORGHE,S. și BORNAZ,C., Rev.Chim.(București), **34**, nr.10, 1983, p.987
10. ZĂVOIANU,D.,CIOCĂZANU,I., MOGA-GHEORGHE,S., CUZA,O. și BORNAZ,C.. Rev.Chim.(București), **36**, nr.6, 1985, p.210
11. ZĂVOIANU,D.,CIOCĂZANU,I., MOGA-GHEORGHE,S. și BORNAZ,C., Rev.Chim.(București), **37**, nr.11, 1986, p.960
12. ZĂVOIANU,D.,CIOCĂZANU,I., MOGA-GHEORGHE,S. și BORNAZ,C., Rev.Chim.(București), **39**, nr.6, 1988, p.487
13. ZĂVOIANU,D.,CIOCĂZANU,I., MOGA-GHEORGHE,S. și BORNAZ,C., Rev.Chim.(București), **41**, nr.3, 1990, p.234
14. ZĂVOIANU,D.,CIOCĂZANU,I., MOGA-GHEORGHE,S., Rev. Chim.(București),xxx, **44**, nr.5, 1993, p.421
15. BEJAUD,N., MION,L., TAILLADES,J., Tetrahedron, **31**, nr.5, 1975, p.403
16. ROSSINI,F.D., Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers Inc., New York, 1956


Intrat în redacție: 24 III 1994

RODICA-MARIANA ION

# Studiul spectrofotometric al reacției de fotodegradare a tetrafenilporfinei

## Efectul amestecurilor binare de solvenți

C.Z.: 547. 979. 733 : 541. 123. 2

*The study of the tetraphenylporphin (TPP) photodegradation reaction has been achieved in binary mixtures of solvents with different polarities (benzene with different percents of n-pentanol, n-octanol, or n-cetanol).*
*The correlation between the binary mixtures of solvents characteristics and the rate of the photodegradation reaction of TPP, was analysed.*

Prin proprietățile și utilitatea lor, porfirinele ocupă un loc central în studiile întreprinse în diverse domenii [1].

Așa cum se cunoaște, tetrafenilporfina (TPP) suportă o reacție de fotodegradare în prezența luminii și a oxigenului molecular, modificându-și complet structura și proprietățile prin transformarea ei ireversibilă într-un compus linear tetrapirolic [2 -5].

Reacțiile, care concură la mecanismul de fotodegradare, depind esențial de solventul în care se află porfirina, polaritatea acestuia constituind una din caracteristicile hotărâtoare pentru evoluția în timp a reacției [6].

Scopul acestei lucrări îl constituie studierea reacției de fotodegradare a TPP în amestecuri binare de solvenți (benzen-alcool) și analiza influenței exercitate de grupările OH asupra mecanismului reacției de fotodegradare.

### Partea experimentală

Tetrafenilporfina (TPP) s-a preparat și purificat în laborator după metodele expuse în literatură [6,7].

Ca solvenți de lucru s-au utilizat benzen (REACTIVUL), liber de tiofen, uscat pe sodiu metalic; *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-octanol, *n*-dodecanol, *n*-cetanol, utilizați ca reactivi MERCK, fără purificări ulterioare.

Modificările spectrale ale soluțiilor de TPP s-au urmărit cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M 400, Carl Zeiss Jena.

Iradierile s-au realizat pe o instalație fotochimică cu ajutorul unei lămpi cu vapori de mercur de presiune medie de 250 W (tip ROMLUX), plasată la o distanță de 15 cm de celula termostatată la 25°C ce conține soluția de analizat.

Solvenții s-au caracterizat prin: indici de refracție($n$), constanta dielectrică($\varepsilon$) densitate($\rho$), indice de polaritate ($E_T$), toate aceste mărimi fiind determinate experimental.

### Rezultate experimentale

În tabelul 1, se prezintă modificările survenite în spectrele de absorbție ale TPP în diferite amestecuri benzen : alcooli *n*-saturați.

Chim.RODICA-MARIANA ION - ZECASIN S.A. București

**Tabelul 1**

VALORILE MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ALE TPP ÎN AMESTECURILE BINARE DE SOLVENȚI

| Solvent | Compoziția | IV | III | II | I | Soret |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | λ, nm | | | | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Benzen : pentanol | 0 : 100 | 516 | 548 | 585 | 626 | 419,4 |
| | 10 : 90 | 517 | 549 | 586,5 | 626 | 419,28 |
| | 30 : 70 | 517,5 | 550 | 587 | 627 | 419,16 |
| | 50 : 50 | 518,6 | 551 | 588,9 | 627,9 | 418,7 |
| | 70 : 30 | 518,6 | 663 | 589 | 627,9 | 418,33 |
| | 90 : 10 | 519,9 | 554 | 595,2 | 654,4 | 418,0 |
| Benzen : hexanol | 0 : 100 | 514,6 | 545 | 594,3 | 655,3 | 419,88 |
| | 10 : 90 | 515 | 549 | 595 | 656 | 419,70 |
| | 30 : 70 | 515,8 | 550 | 597,1 | 656,5 | 419,58 |
| | 50 : 50 | 517,1 | 551,5 | 597,8 | 657 | 418,9 |
| | 70 : 30 | 518 | 551,9 | 598,4 | 658,5 | 418,7 |
| | 90 : 10 | 519 | 552,1 | 599 | 659,1 | 418,5 |
| | 100 : 0 | 520 | 552,7 | 600 | 660,9 | 418 |
| Benzen : octanol | 0 : 100 | 515 | 548,7 | 594,2 | 648,3 | 420,0 |
| | 10 : 90 | 515,5 | 549,2 | 594,7 | 648,8 | 419,9 |
| | 15 : 85 | 515,7 | 549,5 | 595 | 649,3 | 419,87 |
| | 20 : 80 | 516 | 549,8 | 595,3 | 649,6 | 419,8 |
| | 30 : 70 | 516 | 550,4 | 597,9 | 650,2 | 419,7 |
| | 50 : 50 | 517,5 | 551,49 | 598 | 653 | 419 |
| | 70 : 30 | 518,6 | 552,5 | 599,4 | 654,8 | 418,7 |
| | 100 : 0 | 520 | 552,7 | 600 | 655,3 | 418 |
| Benzen : dodecanol | 0 : 100 | 516,5 | 550,6 | 592,2 | 654,4 | 420,16 |
| | 40 : 60 | 518,6 | 552,0 | 596,0 | 655,0 | 419,9 |
| | 50 : 50 | 519,7 | 553,7 | 598,0 | 657,8 | 419,08 |
| | 70 : 30 | 520,8 | 554,3 | 599,5 | 659,6 | 418,9 |
| | 100 : 0 | 523,7 | 556,7 | 601,9 | 663,0 | 418 |
| Benzen : cetanol | 0 : 100 | 511 | 556 | 577 | 642 | 421,8 |
| | 10 : 90 | 513,24 | 556,79 | 577,3 | 642,6 | 420,8 |
| | 30 : 70 | 515,34 | 556,8 | 580,0 | 642,6 | 420 |
| | 50 : 50 | 517,54 | 556,8 | 577,3 | 640,6 | 419,4 |
| | 70 : 30 | 519,7 | 556,9 | 580,3 | 650,3 | 419,1 |
| | 90 : 10 | 522,5 | 557 | 590,2 | 660,6 | 418,4 |
| | 100 : 0 | 523 | 557 | 600 | 662 | 418 |

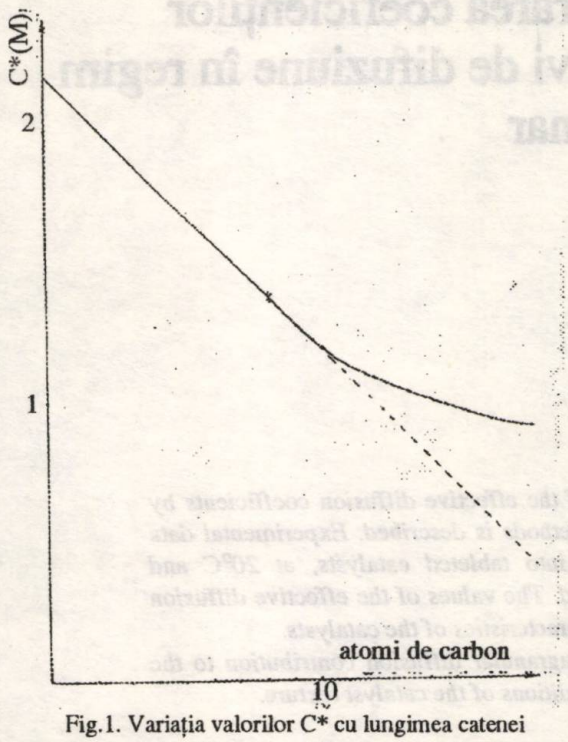



Fig.1. Variația valorilor C* cu lungimea catenei laterale a alcoolilor prezenți în amestecurile binare benzen : alcooli

Din spectrele de absorbție prezentate se observă deplasarea benzii Soret spre regiunea albastră a spectrului, iar benzile din domeniul 500 - 700 nm se deplasează spre regiunea roșie a spectrului.

Aceste modificări au loc odată cu creșterea procentului de alcool în amestecul binar de solvenți în care se află TPP.

De asemenea, se constată experimental că, odată cu creșterea concentrației de component în amestec (alcool), scade viteza reacției de fotodegradare a TPP. Această regulă s-a dovedit a fi valabilă până la *n*-octanol, deoarece la alcooli superiori *n*-octanolului polaritatea alcoolilor scade datorită lungimii catenei; totodată scade și polaritatea amestecurilor binare de solvenți. Prin creșterea conținutului procentual al alcoolului în amestecul binar de solvenți, densitatea și constanta dielectrică a acestuia crește, iar viteza de fotodegradare a TPP scade.

Cu ajutorul ecuației biparametrice Langhala [8 -10] s-au calculat pentru fiecare amestec în parte concentrația molară aparentă, $C^*$ (concentrația de la care apare influența normală a componentului mai polar din amestecul binar de solvenți) și de asemenea, parametrul de polaritate, $E_T$ (parametrul $E_T$ crește cu creșterea concentrației componentului mai polar în fiecare amestec binar de solvenți).

S-a constatat că valorile concentrațiilor aparente C* se situează într-un domeniu relativ coborât și scad până la alcoolul superior *n*-octanol, pentru ca la alcoolii superiori *n*-octanolului, să ajugă la valori din ce în ce mai mari (fig.1). Acest rezultat îndreptățește afirmarea că alcoolii adăugați în cantități mici la soluțiile benzenice de TPP, pot fotostabiliza TPP, fapt confirmat și prin evidențierea în UV și IR a formării legăturilor de hidrogen între gruparea OH alcoolică și gruparea NH de la TPP [11]. Reacția de fotodegradare a TPP fiind un proces radicalic, prin formarea legăturilor hidrogen, aceste procese radicale sunt stopate [12].

## Concluzii

1. Viteza de fotodegradare a TPP scade cu creșterea concentrației de alcool (component polar) din amestecul binar de solvenți.

2. Viteza de fotodegradare a TPP scade în prezența unor *n*-alcooli cu catene lineare lungi, dar nu cu mai mult de 8 atomi de carbon.

Componenta mai polară din amestecul binar de solvenți acționează asupra celeilalte până la o concentrație aparentă C* și are o acțiune de ridicare a polarității mai mare decât este de așteptat de la substanțele pure considerate individual.

## Bibliografie

1.DOLPHIN,D, The Porphyrins, Academic Press,N.I., II, 1979
2. ION,R.M.,TEODORESCU,L., MANDRAVEL,C., VOLANSKI,E., și HILLEBRAND, M., Rev.Chim. (București), **41**, nr.2, 1990, p.124
3. TEODORESCU,L. și ION,R.M., Rev.Chim., (București), **41**, nr.4, 1990, p.312
4. ION,R.M. și TĂTARU,M.S., Rev.Chim., (București), **44**, nr. 6, 1993, p. 536
5. ION,R.M., Rev.Chim., (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 431
6. ION,R.M. și MANDRAVEL,C., (București), **44**, nr. 1, 1993, p. 61
7. ADLER,A.D., J.Org.Chem., **32**, 1966, p.476
8. BARNETT,G.H., HUDSON,M.F. și SMITH,K.M., J.Chem.Soc.Perkin.Trans., I, 1977, p.1401
9. LANGHALS,H., Nouv.J.Chim., **5**,1981, p.97
10. LANGHALS,H., Nouv.J.Chim., **5**, 1981, p. 511
11. LANGHALS,H., Nouv.J.Chim., **6**, 1982, p. 265
12. MANDRAVEL,C. și ION,R.M., Anal.Univ.Buc., **1**, 1991, p.11
13. ION, R.M. și MADRAVEL,C., EUCMOS, 1992, Viena

Intrat în redacție: 30 I 1991

ALFRED SZABO
VIORICA PÂRVULESCU
CORNEL CIOC

# Măsurarea coeficienților efectivi de difuziune în regim staționar

C.Z.: 542. 63

*An apparatus for the measurement of the effective diffusion coefficients by the Wicke - Kallenbach stationary methods is described. Experimental data concerning the hydrogen diffusion into tableted catalysts, at 20°C and atmosferic pressure, are also presented. The values of the effective diffusion coefficients depend on the textural characteristics of the catalysts.*
*The results have pointed out the intragranular diffusion contribution to the chemical reaction rate for specific conditions of the catalyst texture.*

Coeficientul efectiv de difuziune intragranular este o mărime fundamentală, care stă la baza calculului cantitativ al difuziunii și vitezei de reacție în catalizatorii poroși [1-7].

Conform legii întâi a lui Fick, componenta molară a fluxului de difuziune ($N_z$) în raport cu o coordonată staționară este proporțională cu gredientul de concentrație.

$$N_z = -D_{ef}\frac{dc}{dz} \tag{1}$$

Constanta de proporționalitate este coeficientul efectiv de difuziune al acestei componente.

Coeficientul efectiv de difuziune, definit prin relația (1), este o mărime dependentă de geometria, ponderea și distribuția dimensiunilor porilor în catalizatorul poros;

$$D_{ef} = \frac{D\theta}{\tau} \tag{2}$$

unde:

$\theta$ este porozitatea $cm^3/cm^3$;

$\tau$ = factorul de sinuozitate

Coeficientul de difuziune, D, se calculează în funcție de mecanismul difuziunii. În regim de difuziune intermediar [8,9]:

$$\frac{1}{D} = \frac{1-\alpha Y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K_A}} \tag{3}$$

unde:

$D_{AB}$ este coeficientul de difuziune moleculară în sistem binar de gaze, $A$ și $B$ ($cm^2/s$);

$D_{K_A}$ - coeficientul de difuziune Knudsen a componentei $A$ ($cm^2/s$);

$Y_A$ - fracția molară a componentei A în amestecuri de gaze;

Prof. dr. chim. ALFRED SZABO - Universitatea București. Facultatea de Chimie.
Chim. VIORICA PÂRVULESCU. Academia Română. Institutul de Chimie - Fizică.

$N_A$ - fluxul de difuziune al componentei A, moli/cm$^2$ . s;

$$\alpha = 1 - \frac{N_B}{N_A} = 1 - \left(\frac{M_A}{M_B}\right)^{1/2} ;$$

$M_A$ - masa moleculară a componentei A, g;
$N_B$ - fluxul de difuziune al componentei B, moli/cm$^2$ . s;
$M_B$ - masa moleculară a componentei B,g.

Pentru determinarea experimentală a coeficientului efectiv de difuziune s-au folosit un mare număr de metode [5]. Dintre metodele fizice clasice, cea mai mare utilizare au avut-o metodele staționare [4,10-19] și metodele dinamice [20-34]. Metodele staționare sunt simplu de interpretat, în schimb metodele dinamice dau informații privind contribuția porilor de capăt la difuziune.

Dezavantajele există pentru ambele metode, fiind specifice sistemului catalitic studiat [18,35,36]. Acesta este motivul pentru care sunt la fel de mult utilizate.

În măsurătorile de coeficienți efectivi de difuziune s-au folosit două metode staționare: metoda permeabilității [10-12] și metoda Wicke-Kallenbach [13-19].

Metodele dinamice utilizate în determinarea experimentală a coeficienților efectivi de difuziune sunt: metoda timpului de întârziere [20-23], metoda vitezei de sorpție [24-29] și metoda gaz cromatografică [30-34].

Scopul preocupărilor autorilor a fost determinarea prin metoda staționară Wicke - Kallenbach a coeficienților efectivi de difuziune pentru catalizatori tabletați.

S-a realizat o instalație de laborator construită pe principiul celulei cu diafragmă.

Wicke - Kallenbach au prezentat în 1941 o metodă staționară [13] care a avut apoi o largă utilizare în măsurătorile de coeficienți efectivi de difuziune ai catalizatorilor solizi poroși [5,15,19]. Metoda a fost îmbunătățită de Weisz [14]. Aparatul utilizat în acest scop constă dintr-o celulă de difuziune cu una sau mai multe probe, de obicei cilindrice, montate astfel ca fețele opuse să fie expuse unor curenți de gaz de compoziție diferită. Presiunea la cele două fețe este egală astfel că, transferul de masă să fie numai un proces de difuziune rezultat din gradientul de concentrație impus. Se măsoară fluxurile și compoziția gazului din fiecare parte a celulei.

În condiții staționare fluxul de difuziune al fiecărei specii este constant, așa că, ecuația (1) poate fi integrată pentru toată grosimea tabletei (L).

Rezultă:

$$D_{ef} = \frac{NL}{\Delta C} \qquad (4)$$

Cu ajutorul instalației construite în laborator s-au măsurat prin metoda staționară Wicke - Kallenbach coeficienți efectivi de difuziune pentru catalizatori tabletați. Pe parcursul unei perioade de câțiva ani aceste rezultate s-au folosit în scopul caracterizării unor catalizatori sau în scopul stabilirii contribuției difuziunii intragranulare la procesele de transfer de masă din reactor și la viteza reacției chimice. O parte a acestor studii au fost publicate [37-40]. Comparând rezultatele obținute cu unele date de literatură s-a observat o bună concordanță pentru sisteme asemănătoare [15-17].

De asemenea, valorile experimentale ale coeficienților efectivi de difuziune obținuți s-au dovedit a fi foarte apropiate de cele calculate pentru anumite modele de structură poroasă [15,40,41]. Numai după aceste confirmări ale metodei și instalației utilizate, s-a trecut la prezentarea ei și a metodei de lucru.

**Partea experimentală**

Instalația realizată în scopul determinării directe a coeficienților efectivi de difuziune este prezentată în figura 1.

Componenta principală este celula de difuziune construită pe principiul diafragmei. Granula cilindrică de catalizator cu rol de diafragmă (C) separă cele două camere ale celulei prin care curg gaze de compoziție diferită. Construcția celulei permite omogenizarea amestecurilor gazoase în interiorul fiecărei camere. Fluxurile gazoase din cele două camere s-au realizat printr-un circuit primar și unul secundar.

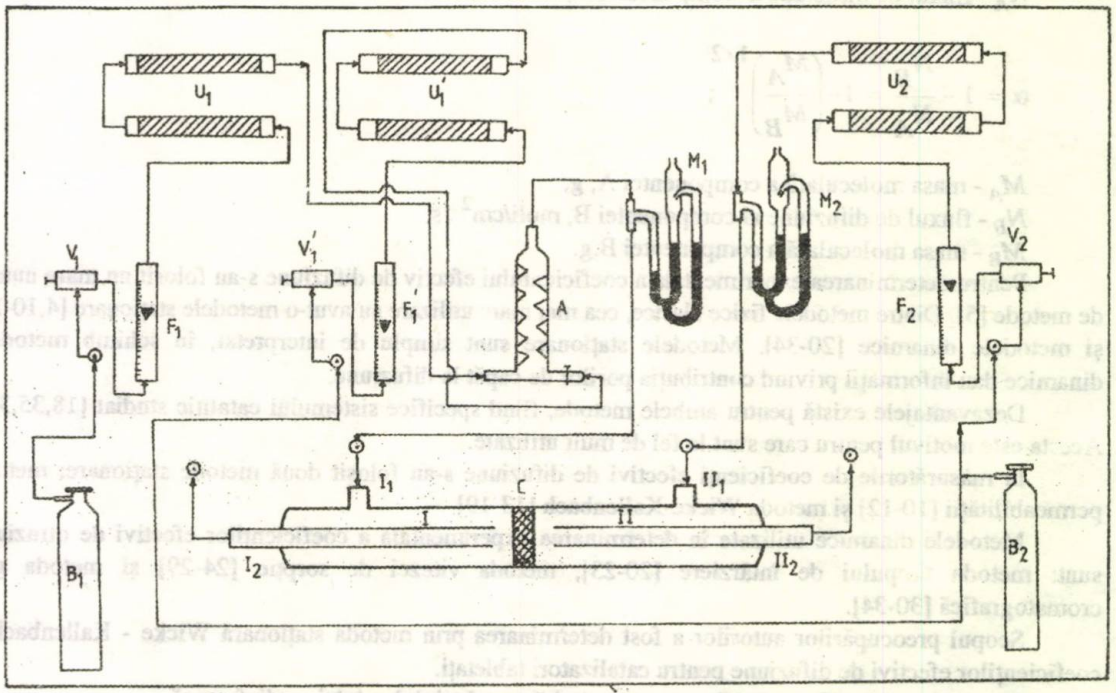



Fig. 1. Instalație pentru detereminarea coeficienților efectivi de difuziune

*Circuitul primar*. De la butelia ($B_2$) gazul (azot) intră în circuit prin ventilul cu ac ($V'_1$) cu care se reglează debitul de trecere, măsurat de flowmetrul ($F'_1$). Din flowmetru gazul trece prin vasele de uscare ($U'_1$), umplute su silicagel și site moleculare, în coloana de amestecare (A). În această coloană se amestecă cu gazul al cărui coeficient efectiv de difuziune se determină (hidrogen) provenit din butelia ($B_1$) prin ventilul cu ac ($V_1$), flowmetrul ($F_1$) și vasele de uscare ($U_1$). Amestecul format în coloana (A) trece prin manometrul ($M_1$), în compartimentul I al celulei prin tubul lateral ($I_1$). Amestecul părăsește compartimentul I al celulei prin tubul ($I_2$).

*Circuitul secundar*. De la butelia ($B_2$) azotul intră în circuit prin ventilul cu ac ($V_2$), cu care se reglează debitul de trecere, măsurat de flowmetrul ($F_2$). Din flowmetru azotul trece prin vasele de uscare ($U_2$) și manometrul ($M_2$) în compartimentul II al celulei cu diafragmă (C), prin tubul lateral ($II_1$). Gazul părăsește compartimentul II al celulei prin tubul $II_2$).

S-a lucrat la temperatura mediului ambiant. Presiunea în cele două camere ale celulei a fost egală, manometrele $M_1$ și $M_2$ având aceeași denivelare $\Delta h$. Debitele și presiunile s-au menținut constante timp de 2 - 3h minim, pentru atingerea echilibrului de difuziune. După acest interval s-au făcut analize cromatografice simultan din circuitul primar și secundar din 30 în 30 de min.

S-au folosit tablete de catalizator cu grosime mică comparativ cu diametrul fețelor. S-a minimalizat astfel contribuția porilor care comunică cu suprafața pe părțile laterale ale tabletei, părți ce nu vin în contact cu gazul a cărei mobilitate se măsoară.

Dintre catalizatorii studiați [37-39] sunt prezentate rezultatele obținute pentru trei tipuri de catalizatori oxidici (1. cat. $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ [37], 2. cat. $ZnO$-$CuO$-$Al_2O_3$ [39], 3 cat. $NiO$-$Al_2O_3$ [38]) tabletați la presiuni cuprinse între $9.10^7$ - $80.10^7$ $N/m^2$. Aceștia au fost caracterizați prin metodele prezentate [38, 39].

## Rezultate și discuții

Utilizând instalația prezentată în figura 1 s-au determinat coeficienții efectivi de difuziune în scopul stabilirii dependenței valorilor acestora de condițiile de tabletare și de caracteristicile texturale ale catalizatorului.

În figura 2 este prezentată variația coeficienților efectivi de difuziune cu presiunea de tabletare pentru cele trei tipuri de catalizatori. Coeficientul efectiv de difuziune scade cu creșterea presiunii de tabletare (fig. 2).

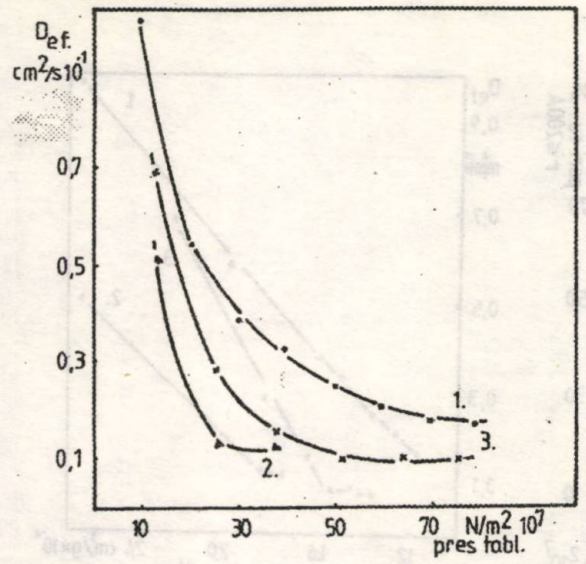



Fig. 2. Variația coeficienților efectivi de difuziune cu presiunea de tabletare

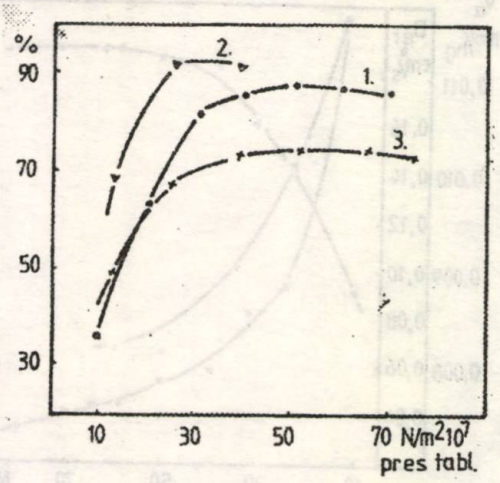



Fig. 3. Variația ponderii porilor cu r ≤ 200 Å cu presiunea de tabletare

După o anumită valoare a presiunii de tabletare, diferită pentru cei trei catalizatori studiați, variația coeficientului efectiv de difuziune este nesemnificativă. Se consideră că aceste variații ale coeficienților efectivi de difuziune se datorează variațiilor dimensiunilor porilor cu presiunea de tabletare. Reprezentând variația ponderii porilor cu raze $r \leq 200$ Å în funcție de presiunea de tabletare (fig. 3) se observă o creștere a valorilor până la un palier după care variația este nesemnificativă.

Domeniul de presiuni de tabletare la care se ating valori maxime pentru ponderea porilor cu $r \leq 200$ Å coincide cu cel pentru care coeficientul efectiv de difuziune are valori minime (fig. 2). Aceasta indică contribuția semnificativă a porilor cu $r \leq 200$ Å la limitările difuzionale ale tranferului de masă prin catalizatorii studiați.

În figura 4 este prezentată variația valorilor coeficienților efectivi de difuziune cu volumul specific ($V_{sp}$) al porilor. Se observă o creștere liniară a coeficientului efectiv de difuziune cu volumul de pori. Deoarece variația volumului de pori este rezultatul variației presiunii de tabletare, care influențează nesemnificativ suprafața specifică ($S_{cp}$) a catalizatorului, se consideră dependența liniară $D_{ef} = f(V_{sp})$ o funcție $D_{ef} = f(r)$, raza medie fiind $r = 2V_{sp} / S_{sp}$. Aceasta, indică pentru catalizatorii studiați, un mecanism de tip Knudsen al procesului de difuziune. Aceste observații au fost susținute de datele de porozitate [37-39] care au indicat un procent de peste 80% pori cu diametre mai mici decât drumul liber mediu al moleculei ce difuzează (hidrogen 1187 Å $\geq \lambda_H \geq$ 998 Å). În cazul catalizatorilor 2 și 3 se observă, la volume mici, variații nesemnificative ale coeficienților efectivi de difuziune. Aceasta se datorează variației ponderii porilor cu $r > 1000$ Å care nu determină modificări semnificative ale coeficientului efectiv de difuziune.

Coeficienții efectivi de difuziune s-au calculat utilizând expresia:

$$D_{ef} = \frac{mL}{(C_0 - C)S}, \quad \text{cm}^2/\text{s} \qquad (5)$$

unde: $m$ este numărul de moli care difuzează în unitatea de timp (moli/s);

$L$ - grosimea tabletei de catalizator, cm;

$C_o$ - concentrația în camera I a gazului care difuzează, moli/cm$^3$;

$C$ - concentrația în camera II a gazului care difuzează, moli/cm$^3$;

$S$ - aria feței tabletei care vine în contact cu gazul, cm$^2$.

Expresia (5) s-a obținut din (4) considerând $N = m/S$. N este fluxul pe unitatea de arie a secțiunii.

Coeficienții efectivi de difuziune obținuți pentru catalizatorul 1 s-au comparat cu datele de activitate ale acestuia în reacția de conversie a oxidului de carbon [37].

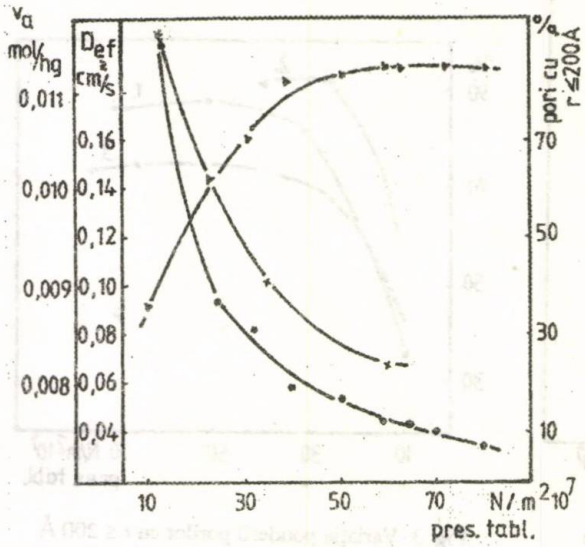



Fig. 4. Variația coeficienților efectivi de difuziune în funcție de volumul specific al porilor

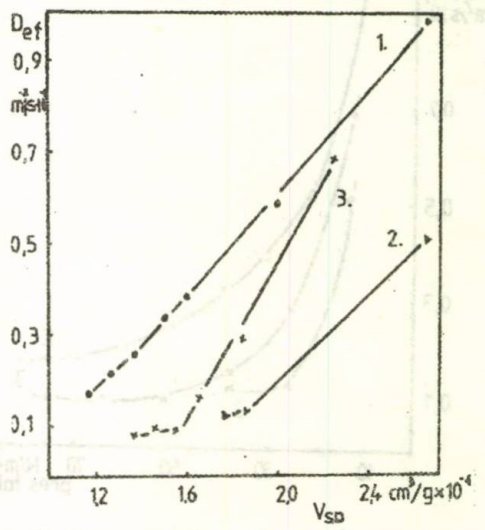



Fig. 5. Coeficientul efectiv de difuziune (•), viteza aparentă de reacție (x) și ponderea porilor cu r ≤ 200 Å (▲) în funcție de presiunea de tabletare.

În figura 5 este prezentată variația coeficientului efectiv de difuziune cu presiunea de tabletare comparativ cu variația vitezei aparente de reacție și a ponderii porilor cu $r \leq 200$ Å. Se observă că activitatea catalizatorului scade cu scăderea coeficientului efectiv de difuziune. Aceste rezultate au confirmat faptul că reacția are loc în domeniul de difuziune determinantă de viteză fiind difuziunea reactanților în interiorul granulei de catalizator.

Metoda utilizată în determinarea coeficienților efectivi de difuziune a permis determinarea contribuției porilor transversali pe direcția de curgere și a porilor de capăt. Din acest motiv s-a redus contribuția porilor ce comunică cu suprafața prin părțile laterale utilizând tablete cu grosime mică.

## Concluzii

Instalația utilizată în scopul determinării coeficienților efectivi de difuziune prin metoda staționară Wicke - Kallenbach a permis studiul contribuției difuziunii la procesele de trasfer din reactorul catalitic și a influenței acestora asupra vitezei de reacție. S-a determinat, de asemenea, dependența coeficienților efectivi de difuziune de condițiile de tabletare și de natura solidului cu activitate catalitică.

Rezultatele obținute au indicat dependența coeficientului efectiv de difuziune de structura poroasă a catalizatorului.

Metoda s-a dovedit simplă, exactă și eficace, permițând caracterizarea curentă în laborator a catalizatorilor din punct de vedere al posibilităților de transfer de masă intragranular ale acestora.

## Bibliografie

1. SATTERFIELD,G.N. și SHERWOOD, T.K., The role of diffusion in catalysis, Addison - Wesley Ed., Reading, M.A., 1963
2. SATTERFIELD,G.N., Mass transfer in heterogeneous catalysis, MIT Press, Cambridge, MA, 1970
3. WHEELER, A, Adv. Catalysis, **3**, 1951, p. 249
4. WAKAO,N. și SMITH, J.M., Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 825
5. HENRY,W. și HAYNES, J.R., Catalysis Rev.-Sci. Eng., **30**, 1988, p. 563
6. CHOUDHARY, V.R. și MAMMAN, A.S., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **36**, 1990, p. 1577
7. LIEKHUS, K.J. și HANLEY, T.R., Amer. Inst. Chem. Engineering J., **36**, 1990, p. 1011
8. WHEELER, A., Catalysis, **2**, 1955, p. 105
9. DULLIEN, F.A.L. și BATRA, V.K., Ind. Eng. Chem.-Internat. Ed., **62**, 1970, p. 25
10. VILLET, R.H. și WILHELM, R.H., Ind. Eng. Chem. - Internat. Ed., **53**, 1961, p. 837
11. BALDER,J.R. și PETERSEN, E.E., J. Catalysis, **11**, 1968, p. 195
12. FOTT, P. și PETRINI, G., Appl. Catalysis, **2**, 1982, p. 367
13. WICKE, E. și KALLENBACH, R., Kolloid z., **97**, 1941, p. 135
14. WEISZ, P.B., Z. Phys. Chem., **11**, 1957, p. 1
15. SCOTT, D.S. și DULLIEN, F.A.L., Amer. Inst.Chem. Engineers J., **8**, 1962, p. 113

16. RAO, M.R. şi SMITH, J. M., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **10**, 1964, p. 293
17. ROBERTSON, J.L. şi SMITH J.M., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **9**, 1963, p. 342
18. SATTERFIELD, C.N. şi CADLE, P.I., Ind.Eng.Chem.Fundamentals, **7**, 1968, p. 202
19. VALUS, I. şi SCHNEIDER, P., Appl. Catalysis, **1**, 1981, p. 355
20. DOGU, G. şi SMITH, J.M., Amer. Inst. Chem.Engineers J., **21**, 1975, p. 58
21. DOGU, G. şi SMITH, J.M., Amer. Inst. Chem.Engineers J., **31**, 1976, p. 123
22. WANG, C.T. şi SMITH, J.M., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **29**, 1983, p. 132
23. AL-RQOBAH, H.A., KAM, E.K.T. şi HUGHES, R., Amer. Inst. Chem.Engineers J.,**32**, 1986, p. 350
24. SATTERFIELD, C.N. şi MARGETTS, W.G., Amer. Inst.Chem.Engineers J., **17**, 1971, p. 295
25. PARK.S.H. şi KIM, Y.G., Chem. Eng. Sci., **39**, 1984, p. 533
26. BULOW, M., LORENZ, P., MIETK, W., STRUVE,P. şi SAMNLEVIC, N.M., J. Chem.Soc. Faraday Trans I, **79**, 1983, p. 1099
27. RUTHVEN,D.M. şi LEE, C.K., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **27**, 1981, p. 654
28. MOHARIR, A.S., KUNZRU, D. şi SARAF, D.N., Chem.Eng. Sci., **35**, 1980, p. 1435
29.BULOW, M., STRUVE, P şi MIETK, W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **80** 1984, p. 813
30. HSU, L.K.P. şi HAVNES, H.W.Jr., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **27**, 1981, p. 81
31. SUZUKI, M. şi SMITH, J.M., Chem.Eng.Sci., **26**, 1971, p. 221
32. SCHNEIDER, P. şi PAZDERNIK, O., Appl. Catalysis, **4**, 1982, p. 321
33. SCHNEIDER, P. şi SMITH, J.M., Amer. Inst. Chem.Engineers J., **14**, 1968, p.886
34. KUMAR, R., DUNCAN, R.C. şi RUTHVEN, D.M., Canad. J. Chem. Eng., **60**, 1982, p. 493
35. BAIKER, A., NEW, M. şi RICHAR, Z.W., Chem. Eng. Sci., **37**, 1982, p. 643
36. McGREAVY, C. şi SIDDIQUI, M.A., Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p. 3
37. BLEJOIU, S.I., SZABO, A., ROTARU, P., BRAŞOVEANU, I. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim.(Bucureşti), **29**, 1978, p. 933
38. SZABO, A., PÂRVULESCU, V. şi BLEJOIU, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 613
39. PÂRVULESCU, V. şi SZABO, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 995
40. PÂRVULESCU, V., CHIHAIA, V. şi SZABO, A., Rev. Roumaine Chim., în curs de apariţie.
41. JOHNSON, M.F.L. şi STEWART, W.E., J. Catalysis, **4**, 1965, p. 248

Intrat în redacţie: 3 IV 1992

# Brevete

## PROCEDEUL DE PURIFICARE A ACIDULUI ACETIC

Brevet RO nr. 106 988
Int. Cl. [5] : C 07 C 51/64

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a acidului acetic prin distilarea produsului recuperat de la fabricarea acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, conţinând 91-94% în greutate acid acetic şi alte impurităţi.

Procedeul, conform invenţiei, se realizează în instalaţii formate din două coloane de rectificare de mare eficacitate, montate în serie. Are loc separarea produsului final, având 99,3% acid acetic, ca fracţiune laterală din faza lichidă, la temperatura de 118$^0$C, de la ultima coloană de rectificare.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

- asigură obţinerea unui produs de calitate superioară;
- se realizează cu randament crescut şi reducere a consumului de energie.

GHEORGHE IONIȚĂ

# Catalizatori hidrofobi pentru schimbul izotopic hidrogen - apă

C.Z. :

*The hydrogen isotope separation by hydrogen-water isotopic exchange, extremely low under ordinary conditions, becomes efficient by the reaction catalysis*

$$H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$$

*The classical, hydrophilic catalysts utilisation brings about big disadvantages, wherefrom the necessity to get time-stable active hydrophobe catalysts even under the conditions of the direct contact with the liquid water.*

*Two hydrophobe catalyst types, i.e. platinum on carbon and polytetrafluorethylene (Pt/C/PTFE) and platinum on styrene divinyl benzine and polystyrene (Pt/SDB/PS), were prepared following an original procedure, characterized and tested comparatively to the classical catalyst in the hydrogen-water isotopic exchange.*

*The results evidentiated the Pt/C/PTFE good activity and time-stability, as well as the possibility to use it in the isotopic exchange column of a heavy water detritus removing pilot plant*

Separarea izotopilor hidrogenului (deuteriul, tritiul și protiul) este deosebit de importantă în proiectarea și operarea reactoarelor nucleare de tip CANDU, atât în scopul detritierii moderatorului și agentului termic ($D_2O$), cât și pentru obținerea tritiului de înaltă puritate necesar cercetărilor de fuziune controlată.

Schimbul izotopic hidrogen-apă deși atractiv (factor de separare bun, coroziune redusă și posibilități de operare la presiune și temperatură ambiantă) prezintă o viteză de schimb extrem de redusă la temperatura camerei și limitată din cauza solubilității reduse a hidrogenului în apă, dar devine apreciabilă la temperatură înaltă ($\approx 600^oC$) sau la temperatură ambiantă prin cataliza reacției.

Cei mai activi catalizatori în promovarea schimbului s-au dovedit catalizatorii de platină și paladiu pe suport [1], dar datorită caracterului lor hidrofil ei se „otrăvesc" rapid prin condensarea capilară a vaporilor de apă în porii catalizatorului, de unde necesitatea preparării unor catalizatori hidrofobi activi și stabili în timp chiar la contactul direct cu apa lichidă.

Cercetările pe plan mondial au vizat obținerea catalizatorilor hidrofobi, fie prin hidrofobierea catalizatorilor clasici hidrofili [2], fie prin depunerea metalului activ în porii unui suport hidrofob [3] ca: politetrafluoretilenă (PTFE), copolimer stiren-divinilbenzen (SDB) sau amestecul de monofluorură de carbon (FC) politetrafluoretilenă.

Datorită naturii hidrofobe a catalizatorului acesta respinge apa lichidă, dar reține pe suprafața sa o anvelopă de gaz înconjurător prin care reactanții și produșii gazoși difuzează ușor spre și dinspre zonele active ale catalizatorului.

În această lucrare este prezentată natura și performanțele a două tipuri de catalizatori hidrohobi, preparați și testați în Institutul de Criogenie și Separări Izotopice Rm. Vâlcea, a căror utilizare înlătură dezavantajele catalizatorilor hidrofili.

Chim. GHEORGHE IONIȚĂ - Institutul de Criogenie și Separări Izotopice Rm. Vâlcea

## Partea experimentală și interpretarea rezultatelor

*1. Prepararea catalizatorilor*

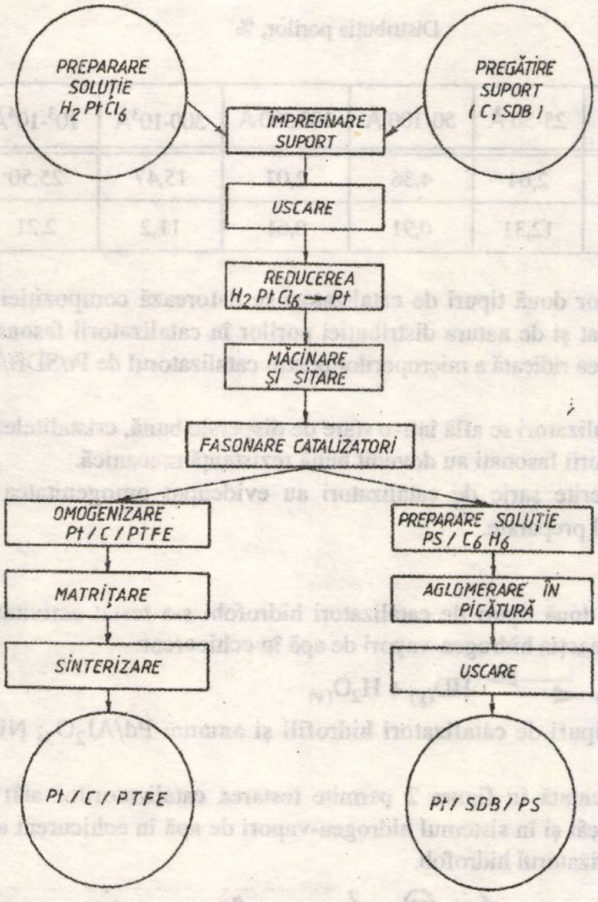



Fig. 1. Etapele preparării catalizatorilor hidrofobi

Cele două tipuri de catalizatori sunt: platină depusă pe cărbune activ și hidrofobizată ulterior cu teflon (Pt/C/PTFE) și platină depusă pe copolimer organic stiren-divinilbenzen (Pt/SDB) ambele preparate printr-un procedeu original [4] ale cărui principale etape sunt prezentate în figura 1.

Suporții utilizați au o suprafață specifică înaltă; cărbunele activ de degazolinare peste 1200 $m^2/g$, iar stiren divinilbenzenul (granule de 0,3 - 1,2 mm) aproximativ 700 $m^2/g$, diametrul mediu al porilor 44,8 Å și un volum de pori de 0,775 $cm^3/g$.

Catalizatorul de Pt/C/PTFE se fasonează sub formă de inele Raschig de dimensiuni 10 x 10 x 2 mm prin matrițarea la 2 bari a amestecului omogen de pulbere de teflon și cărbune platinizat într-o matriță specială și sinterizarea inelelor rezultate timp de o oră la 350°C.

Inelele Raschig rezultate au proprietăți bune de curgere raportate la suprafața specifică, asigură o cădere mică de presiune în coloanele de exploatare și au o bună rezistență mecanică.

Catalizatorul de platină pe stiren-divinilbenzen (Pt/SDB) preparat după aceeași metodă (fig. 1) se fasonează prin procedeul aglomerării în picătură cu o soluție benzenică de polistiren sub formă de sfere de 3 - 4 mm diametru.

Cele două tipuri de catalizatori au fost caracterizate fizico-structural determinându-se principalele mărimi, verificându-se omogenitatea și reproductibilitatea șarjelor de catalizatori.

*2. Proprietăți fizico-structurale*

Principalele caracteristice ale celor două tipuri de catalizatori determinate prin metodele clasice (BET, chemosorbția selectivă a $H_2$, porozimetrie cu mercur) sunt prezentate în tabelul 1.

Suprafața specifică redusă a catalizatorului de Pt/C/PTFE este explicabilă dacă avem în vedere: suprafața specifică mică a teflonului (6,62 $m^2/g$); raportul mic de amestecare cărbune platinizat-teflon și fasonarea prin presare și sinterizare, care poate ecrana parțial sau total cărbunele cu suprafață specifică mare.

**Tabelul 1**

CARACTERIZAREA FIZICO-STRUCTURALĂ A CATALIZATORILOR DE Pt/C/PTFE ȘI Pt/SDB/PS

| Catalizator | Conținut de Pt, % | Densitate în vrac, g/cm³ | Suprafață specifică, m²/g | Volumul total de pori, cm³/g | Suprafață metalică, m²/g | Dimensiunea cristalelor, Pt, Å | Rezistența mecanică, kgf/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt/C/PTFE | 0,45 | 0,500 | 13,5 | 0,2512 | 188 | 12,4 | 5,5 |
| Pt/SDB/PS | 0,86 | 0,275 | 415 | 0,4613 | 250 | 9 | 1,36 |

**Tabelul 2**

DISTRIBUȚIA PORILOR ÎN CEI DOI CATALIZATORI

| Catalizator | Volum pori 0-300 Å, | Volum pori 300-7,5.10⁴Å | Distribuția porilor, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $cm^3/g$ | | 5-25 Å | 25-50 Å | 50-100 Å | 100-300 Å | 300-$10^3$Å | $10^3$-$10^4$Å |
| Pt/C/PTFE | 0,0238 | 0,2374 | 0 | 2,64 | 4,36 | 2,07 | 15,47 | 25,50 |
| Pt/SDB/PS | 0,3597 | 0,1026 | 63,93 | 12,31 | 0,91 | 0,61 | 11,2 | 2,21 |

Valorile diferite ale caracteristicilor celor două tipuri de catalizatori se datorează compoziției și naturii diferite a suportului utilizat, fapt reflectat și de natura distribuției porilor în catalizatorii fasonați, prezentată în tabelul 2, în care se observă ponderea ridicată a microporilor pentru catalizatorul de Pt/SDB/PS și a macroporilor în catalizatorul de Pt/C/PTFE.

Se poate aprecia că platina în cei doi catalizatori se află într-o stare de dispersie bună, cristalitele de platină având dimensiuni adecvate, iar catalizatorii fasonați au dovedit bună rezistență mecanică.

Valorile mărimilor determinate pe diferite șarje de catalizatori au evidențiat omogenitatea și reproductibilitatea probelor de catalizatori astfel preparate.

*3. Testarea catalizatorilor*

Pentru aprecierea performanțelor celor două tipuri de catalizatori hidrofobi s-a testat activitatea catalitică a acestora la schimbul deuteriului în reacția hidrogen-vapori de apă în echicurent:

$$H_{2(g)} + HDO_{(v)} \rightleftharpoons HD_{(g)} + H_2O_{(v)}$$

comparativ cu activitatea catalitică a patru tipuri de catalizatori hidrofili și anume: $Pd/Al_2O_3$; NiO; Ni-Harshow și Ni-Harshow asimilat în țară.

Instalația de testare concepută și prezentată în figura 2 permite testarea catalizatorilor atât în sistemul hidrogen-vapori de apă în echicurent, cât și în sistemul hidrogen-vapori de apă în echicurent apă lichidă în contracurent în contact direct cu catalizatorul hidrofob.

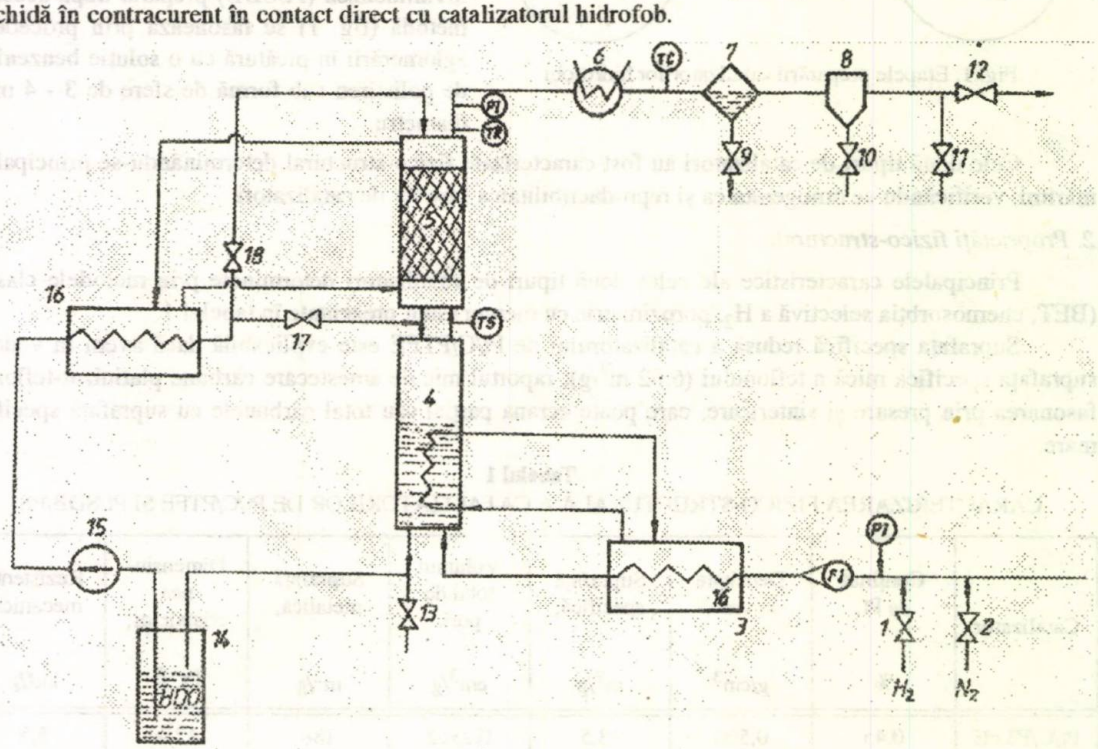



Fig. 2. Instalația de testare a activității catalizatorilor pentru schimbul izotopic hidrogen-apă.

Volume egale din fiecare catalizator de tip hidrofil sau hidrofob au fost testate la temperatura de reacție superioară celei de saturare pentru a preveni condensarea capilară a vaporilor de apă în următoarele condiții experimentale:

– temperatura de saturare 63°C;
– temperatura de reacție 75°C;
– presiune atmosferică;
– concentrația apei deuterate de alimentare 0,65 % (D/D + H);
– concentrația hidrogenului de alimentare 0,005 % (D/D + H);
– debitul apei lichide 1,6 l/h.

Activitatea catalizatorilor astfel testați a fost apreciată prin valorile constantelor de transport și ale apropierilor de echilibru determinate pe baza unui model matematic [5] și sunt prezentate în figura 3.

După cum se observă toți catalizatorii testați sunt activi la schimbul izotopic hidrogen - vapori de apă, dar activitatea catalizatorilor hidrofobi preparați de autor este superioară catalizatorilor testați.

Deoarece aplicarea industrială a procesului de schimb izotopic hidrogen-vapori de apă în echicurent prezintă dezavantajul necesității echipării coloanelor de schimb cu schimbătoare de căldură necesare supraîncălzirii vaporilor [6] și a unui consum suplimentar de energie s-a testat activitatea și stabilitatea catalizatorilor hidrofobi preparați în condițiile contactului direct cu apa lichidă în sistemul hidrogen-vapori de apă-apă lichidă.

Experimentarea celor doi catalizatori s-a efectuat după verificarea influenței difuziunii interne și externe în condițiile de experimentare alese, influența difuziunii în pori pentru catalizatorul de Pt/SDB/PS (prezentată în figura 4) fiind apreciabilă pentru granulele mai mari de 4 mm.

Condițiile de experimentare ale celor doi catalizatori hidrofobi (Pt/C/PTFE și Pt/SDB/PS) au fost următoarele:

– temperatura de reacție egală cu temperatura de saturare (60°C);
– presiune atmosferică;
– concentrația apei deuterate ---------- 1,5 ... 2% (D/D + H);
– concentrația hidrogenului de alimentare ---------- 0,005 % (D/D + H);
– viteza fluxului gazos ---------- 0,05 m/s.

Activitatea catalizatorului de Pt/C/PTFE exprimată prin valorile constantei de transport și stabilitatea sa în timp este prezentată în figura 5.

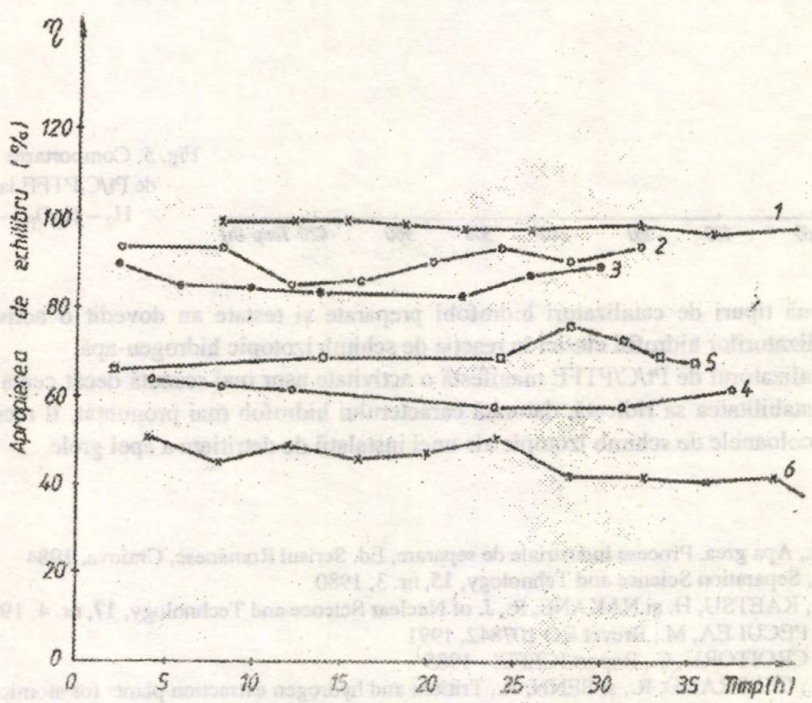



Fig. 3. Activitatea catalizatorilor hidrofobi și hidrofili la schimbul $H_2$-$H_2O_{(v)}$ în echicurent: *1* - Pt/SDB/PS; *2* - Pt/C/PTFE; *3* - $Pd/Al_2O_3$; *4* - Ni Harshow; *5* - similar *4* asimilat; *6* - NiO

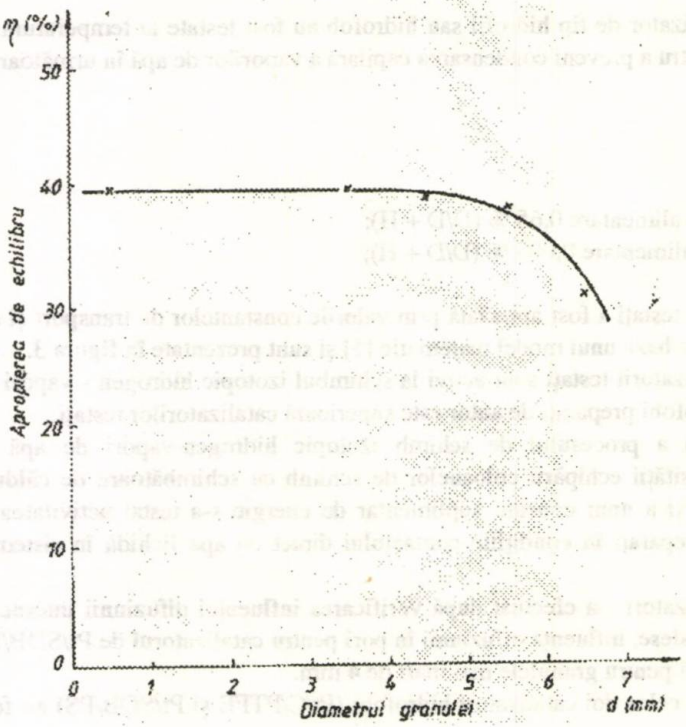



Fig. 4. Influența difuziunii interne asupra activității catalizatorului Pt/SDB/PS

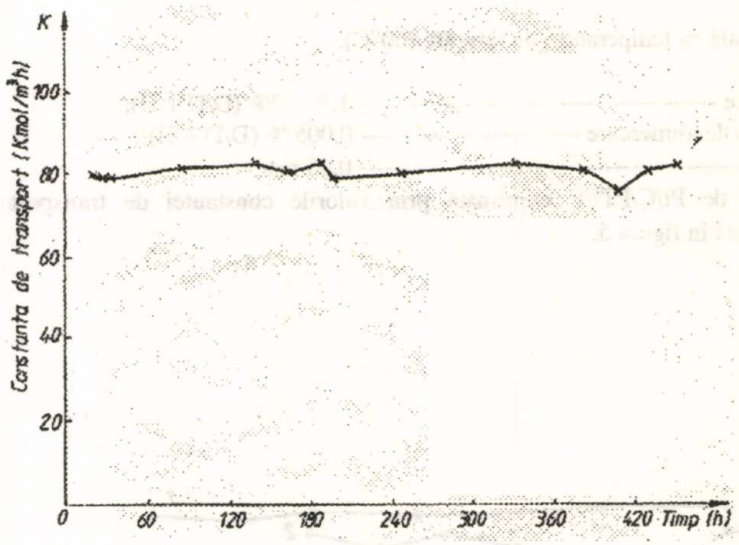



Fig. 5. Comportarea catalizatorului de Pt/C/PTFE la schimbul $H_2 - H_2O_{(v)} - H_2O_{(l)}$

## Concluzii

Cele două tipuri de catalizatori hidrofobi preparate și testate au dovedit o activitate catalitică superioară catalizatorilor hidrofili clasici în reacția de schimb izotopic hidrogen-apă.

Deși catalizatorul de Pt/C/PTFE manifestă o activitate ușor mai scăzută decât cea a catalizatorului de Pt/SDB/PS stabilitatea sa ridicată, datorată caracterului hidrofob mai pronunțat, îl recomandă pentru utilizarea sa în coloanele de schimb izotopic ale unei instalații de detritiere a apei grele.

## Bibliografie

1. PECULEA, M., Apa grea. Procese industriale de separare, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984
2. BUTLER, J.P., Separation Science and Tehnology, **15**, nr. 3, 1980
3. ISOMURA, S., KAETSU, H. și NAKANE, R., J. of Nuclear Science and Technology, **17**, nr. 4, 1980
4. IONIȚĂ, G. și PECULEA, M., Brevet RO 107842, 1991
5. IONIȚĂ, G. și CROITORU, C., Raport ICEFIZ - 1985
6. DAMIANI, M., CERTRAND, R., și SENN, A., Tritium and hydrogen extraction plants for atomic power reactors, Sulzer Tehnical Review, Nuclex 72

Intrat în redacție: 18 III 1994

ROMULUS DIMA
OCTAVIAN FLOAREA

# Valorificarea minereurilor de sulf

## Cinetica arderii sulfului din minereu de origine vulcanică

C.Z.: 669. 775 : 66. 094. 3

*The vapourization step in inert atmosphere of sulphur from individual particles ore (8 - 12 mm), at temperatures higher than the melting temperature (444.6°C) was experimentally studied. For 10 mm particle diameter the specific vapourization rate is equal to the rate for the pure sulphur.*
*The vapourization in air and burning rates of sulphur were experimentally determined for spherical particles (8 - 12 mm), together with sulphur yield and total combustion time. In the specified operation conditions the sulphur vaporization rate is the limiting factor in the combustion process.*

Sulful nativ se poate găsi în minereu dată fiind natura zăcământului, fie sub formă de cuiburi, fie impregnat în porii unei matrice sterile de natură andezitică sau silicioasă. Datorită caracterului exoterm al reacției de ardere, procesul este constituit dintr-o succesiune de etape distincte și anume: topirea sulfului, vaporizarea acestuia și arderea vaporilor de sulf formați; aceste etape, la care se adaugă difuziunea reactanților și produșilor de reacție, sunt succesive, dar se intercondiționează prin efectul termic al reacției și transferul de căldură de la frontul de flacără la particulă, ceea ce impune analiza lor distinctă.

În această lucrare se studiază atât etapa de vaporizare în mediu inert, cât și cea de ardere a sulfului din granule individuale de minereu.

### Viteza de vaporizare în gaz inert

*Instalația experimentală*

Pentru studierea atât a etapei de vaporizare, cât și a cea de ardere a sulfului a fost utilizată aceeași tehnică experimentală de tip termogravimetric, diferențierile în cele două situații rezultând din modul de operare.

Accesibilitatea, particularitățile constructive și funcționale ale aparaturii standard (în special limitarea masei probei și a pierderii de masă a acesteia), precum și alte aspecte caracteristice arderii sulfului (coroziune) sau materialului (granule de minereu de ordinul a 10 mm), au constituit argumente ce au impus conceperea și realizarea unei instalații experimentale destinată scopurilor menționate, prezentată în figura 1.

Pentru măsurarea variației în timp a masei particulei de minereu s-a utilizat o balanță, 1, de sensibilitate corespunzătoare, adaptată prin prevederea unor amortizoare pneumatice și a unui sistem de echilibrare pentru aducerea la zero. Deoarece procesele, atât de vaporizare, cât și de ardere, sunt destul de rapide în condițiile de experimentare care interesează, a fost necesară înregistrarea continuă a variației de masă, fiind realizat un sistem de sesizare și măsurare a acesteia. Ansamblul menționat este alcătuit dintr-un sistem optic sensibil cuplat cu un montaj electronic, 2, care convertește deplasarea brațului balanței, pe care se află proba, într-o variație de tensiune înregistrată de un canal al înregistratorului milivoltmetric, 3. Pentru a asigura condiții de temperatură similare celor dintr-un reactor cu strat mobil [1], particula, 4, este introdusă într-un cuptor electric, 5, prevăzut cu un sistem electric (reglabil) de încălzire și două puncte de măsură a temperaturii, indicate de milivoltmetrele 6.

Conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

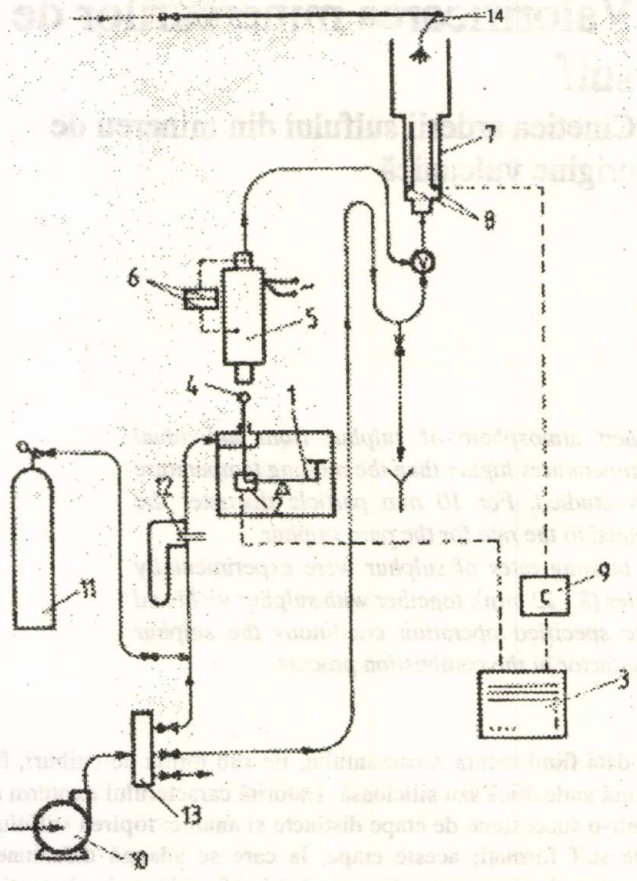



Fig. 1. Schema instalației experimentale:
*1*-balanță;
*2*-sistemul optic și circuitul electronic de amplificare;
*3*-înregistrator multicanal;
*4*-proba;
*5*-cuptor electric;
*6*-milivoltmetre indicatoare;
*7*-vas barbotor cu soluție de iod;
*8*-electrozi;
*9*-conductometru;
*10*-ventilator;
*11*-butelie de gaz;
*12* - diafragmă;
*13*-distribuitor de aer;
*14*-stropitor.

Pentru studiile de cinetică a arderii, metoda gravimetrică este cuplată cu cea de analiză a produșilor de reacție. În acest scop gazele de ardere rezultate sunt analizate conductometric (se determină conținutul de $SO_2$ al acestora) cu ajutorul unui sistem de analiză, format dintr-un vas cu barbotare, 7, funcționând pe principiul gaz - lichid și conținând o cantitate cunoscută de iod în soluție, doi electrozi, 8, plasați la baza barbotorului și conductometrul, 9, al cărui semnal este înregistrat de un alt canal al înregistratorului, 3. Cuptorul electric și analizorul de gaze sunt montate pe un panou deplasabil pe verticală, fiind posibilă în acest fel plasarea probelor pe balanță.

Instalația mai cuprinde ventilatorul, 10, ca sursă de aer, butelia de gaz, 11, pentru operarea în atmosferă de gaz inert sau la concentrații variabile de $O_2$, dispozitivul de măsură a debitului de gaz, 12, și sistemul de distribuție a aerului, 13, pe cele două trasee de gaz; traseul dintre distribuitorul de aer și analizorul conductometric a fost prevăzut cu ventilul (V) pentru a permite pregătirea analizei chimice în paralel cu plasarea probei pe brațul balanței.

Instalația mai cuprinde un circuit de apă, 14, pentru spălarea vasului barbotor după fiecare determinare.

Anterior efectuării determinărilor s-a realizat etalonarea sistemului de măsurare a variației de masă a probei și a analizorului conductometric de gaze prin stabilirea dependențelor dintre indicațiile celor două canale ale înregistratorului milivoltmetric și pierderea de masă, respectiv, cantitatea de sulf (sub formă de $SO_2$) ce determină modificarea conductivității soluției de iod.

*Rezultate experimentale*

Curbele scăderii masei granulei în timp evidențiază trei domenii distincte și anume: primul, de creștere a vitezei de vaporizare, al doilea, decurgând cu viteză constantă (având, de regulă, durata cea mai mică și în care se vaporizează minim 80% din cantitatea totală de sulf) și ultimul, cu viteză descrescătoare până la epuizarea totală a sulfului. Duratele perioadelor inițială și finală variază datorită modului neuniform de distribuție a sulfului pe suprafața particulelor.

Analiza comparativă a acestor rezultate dovedește influența importantă a temperaturii asupra etapei de vaporizare, fapt ce rezultă, pe de o parte, din variația duratelor de vaporizare și, pe de altă parte, din valorile vitezelor determinate pe domeniul median (cu viteză constantă) a înregistrărilor de pierdere a masei (tabelul 1).

**Tabelul 1**

VITEZA DE VAPORIZARE A SULFULUI ÎN INERT. (DEBITUL DE INERT: 850 l/h)

| Nr. det. I | Temperatura, °C | Diametrul particulei, $m \cdot 10^3$ | Viteza de vaporizare, $kg/m^2.s \cdot 10^6$ | Viteza specifică, $kg/m^2.s \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 444 | 10 | 1,09 | 34,7 |
| 2. | 550 | 10 | 5,75 | 183,1 |
| 3. | 600 | 10 | 11,33 | 360,0 |
| 4. | 550 | 12 | 7,36 | 162,8 |
| 5. | 550 | 8 | 3,06 | 152,2 |

Valoarea vitezei specifice de $34,7 \cdot 10^{-4}$ kg/m$^2$ . s (sau 20,8 mg/cm$^2$ . min) determinată pentru particula cu diametrul de 10 mm la 444°C (determinarea nr. 1) este apropiată de valorile vitezelor de vaporizare prezentate de [2] și redate, în funcție de presiunea de vapori a sulfului și temperatură în figura 2; aspectul menționat duce la două concluzii importante:

1) în condițiile specificate temperatura medie a particulei se situează în jurul valorii de 360°C (fig. 2), temperatură la care are loc vaporizarea;

2) viteza specifică de vaporizare din particula de minereu este, ca ordin de mărime, în domeniul de valori determinate de [2] *pentru sulf ca atare*, ceea ce reprezintă un indiciu că transportul intern al sulfului prin matricea sterilă către suprafață pare să nu constituie etapa deteminantă de viteză.

Ridicarea temperaturii incintei are ca efect creșterea vitezei de vaporizare (tabelul 1), fiind posibil ca particula să atingă temperatura de fierbere a sulfului, ceea ce justifică, valorile de câteva ori mai mari decât cele prezentate în figura 2, ultimele fiind obținute pentru temperaturi inferioare valorii de 444°C (temperatura de fierbere a sulfului).

Compararea valorilor vitezelor de vaporizare la temperatură constantă (550°C) pentru diametre diferite ale particulelor conduce la concluzia că viteza specifică este maximă pentru particulele de 10 mm. Rezultatul este concordant cu datele din lucrarea [3], prezentate în figura 3, care, pentru ansambluri de particule de o anumită granulometrie, indică un maxim al vitezei de vaporizare pentru granule, având dimensiunea cuprinsă între 10 și 15 mm, valori limită pentru dimensiunea minereului utilizat în instalația pilot de ardere în strat mobil [1].

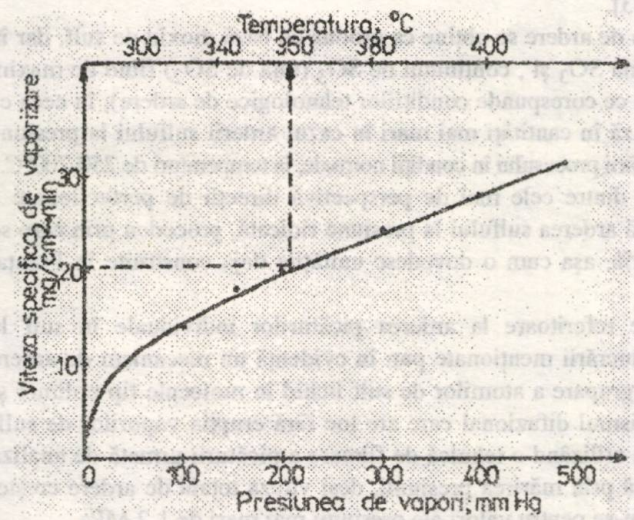



Fig. 2. Dependența vitezei specifice de vaporizare de presiunea de vapori a sulfului și temperatură

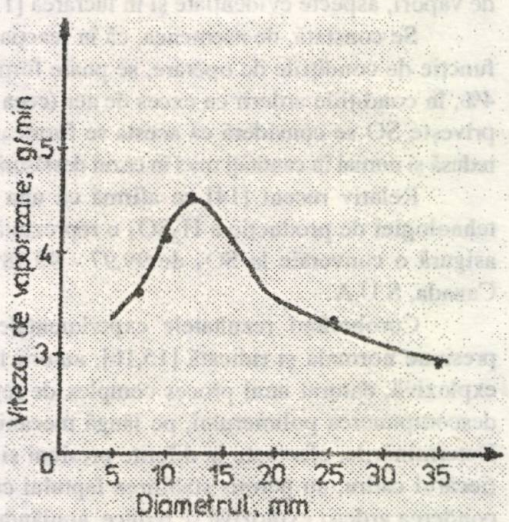



Fig. 3. Influența diametrului granulei de minereu asupra vitezei de vaporizare

**Vitezele de vaporizare şi ardere în curent de aer**

*Aspecte privind cinetica şi mecanismul reacţiei de ardere a sulfului*

Metodele de valorificare prin ardere a concentratelor sau/şi minereurilor aduc în actualitate problema cineticii de ardere a sulfului, dat fiind şi faptul că materiile prime amintite constituie încă o premieră privind utilizarea lor la scară industrială. Caracterul multifazic al procesului, existenţa mai multor etape ale acestuia (topire, vaporizare, ardere, difuziunea reactanţilor şi a produşilor de reacţie), diversitatea formelor alotrope ale sulfului, modificarea considerabilă a proprietăţilor fizice în funcţie de temperatură, pot influenţa desfăşurarea reacţiei.

O trecere în revistă a lucrărilor consacrate cineticii oxidării sulfului [4-9] conduce la concluzia că informaţiile privind reacţia amintită, atât de importantă din punct de vedere industrial, sunt insuficiente sau chiar se contrazic. Se apreciază [10,11] că diferenţierile se datorează unor metode necorespunzătoare de desfăşurare a experimentelor, în care datele de cinetică au fost determinate numai prin analiza chimică a produşilor de oxidare a sulfului care, nefiind eliminaţi integral din sistem, exercită un efect de frânare asupra reacţiei de oxidare. Din acest motiv în lucrarea [11] cercetarea experimentală a fost efectuată printr-o metodă gravimetrică, utilizându-se o balanţă cu fir de cuarţ, cuplată cu analiza chimică a produşilor de reacţie ($SO_2$ sau/şi $SO_3$). Pe baza datelor obţiunute este stabilită o corelare generală a vitezei de ardere (v) de parametrii analizaţi de forma:

$$v = \frac{2,787 \cdot y^{0,8627} \cdot w^{0,4647} \cdot S}{10^{2,857 \cdot \frac{593-T}{T}}}$$

în care $y$ este concentraţia oxigenului în gaz, % mol.;
$w$ - viteza gazului, cm/s
$S$ - suprafaţa de evaporare a sulfului, $cm^2$;
$T$ - temperatura, K

Relaţia (1) corelează viteza de ardere pentru domeniul de temperaturi între 220 şi 420°C.

Efectul, considerat mic, al temperaturii asupra vitezei de ardere, valoarea mică a energiei de activare (7752 cal), împreună cu efectul vitezei de curgere a gazului conduc pe autor la concluzia că etapa determinantă de viteză la arderea sulfului este difuziunea oxigenului la suprafaţa de ardere, reacţia fiind probabil determinată cinetic la temperaturi mai mici de 220°C.

Într-o altă lucrare [12] sunt analizate transformările fizice ce însoţesc arderea sulfului, cu influenţă asupra vitezei şi randamentului procesului. Neconcordanţele privind unele date de cinetică, raportate de diferiţi autori, sunt explicate prin asociaţiile pe care le prezintă sulful atât în stare lichidă, cât şi sub formă de vapori, aspecte evidenţiate şi în lucrarea [13].

Se constată, de asemenea, că în reacţia de ardere se obţine ca produs de bază dioxid de sulf, dar în funcţie de condiţiile de operare, se poate forma $SO_3$ şi , conţinutul de $SO_3$ (faţă de $SO_2$) fiind de maxim 4%, în condiţiile arderii cu exces de aer (ceea ce corespunde condiţiilor tehnologice de ardere); în ceea ce priveşte SO se consideră că acesta se formează în cantităţi mai mari în cazul arderii sulfului la presiune redusă şi numai în cantităţi mici în cazul desfăşurării procesului în condiţii normale, la temperaturi de 250-700°C.

Relativ recent [14] se afirmă că una dintre cele mai de perspectivă direcţii de perfecţionare a tehnologiei de producţie a $H_2SO_4$ o reprezintă arderea sulfului la presiune ridicată, procedeu prin care se asigură o conversie la $SO_3$ de 99,97 - 99,98%, aşa cum o dovedesc unităţile deja construite în Franţa, Canada, S.U.A.

Coroborând rezultatele experimentale referitoare la arderea picăturilor individuale în sulf la presiune normală şi ridicată [15,16], autorii lucrării menţionate pun în evidenţă un mecanism de ardere explozivă, datorat unui proces complex de regrupare a atomilor de sulf lichid în molecule tip polimer şi descompunerea polimerului, pe lângă mecanismul difuzional care are loc fără erupţia vaporilor de sulf. Determinările, efectuate la diferite presiuni şi utilizând o tehnică de filmare a picăturii urmată de analiza fiecărui cadru, au permis stabilirea faptului că prin mărirea presiunii, deşi viteza totală de ardere creşte, ponderea arderii explozive se reduce, anulându-se pentru valori ale presiunii mai mari de 1,2 MPa.

Într-o altă lucrare [17], având ca obiectiv studiul influenţei temperaturii asupra vitezei de ardere explozive, în domeniul 500-1200°C se constată că acest parametru are o acţiune neimportantă asupra aspectului menţionat. Se conchide astfel că intensificarea arderii explozive este determinată exclusiv de

viteza de regrupare a moleculelor de sulf lichid, care nu poate fi influențată decât prin modificarea temperaturii de la suprafața picăturii; în condițiile de ardere aceasta este însă constantă și egală cu temperatura de fierbere a sulfului.

O tratare cantitativă a celor două modalități specifice de ardere a picăturii de sulf (difuzivă și explozivă) se prezintă în lucrarea [18], argumentată de curba diferențială a pierderii de masă, ale cărei variații (oscilații) în timp sunt puse pe seama componentei explozive a mecanismului de ardere.

Trebuie subliniat faptul că toate lucrările menționate se referă la mecanismul și cinetica arderii sulfului *ca atare*. Valorificarea prin ardere directă a sulfului *diseminat* în minereurile de origine vulcanică [1], cu avantajele subliniate, comparativ cu metoda flotație-autoclavizare, poate prezenta aspecte particulare care justifică abordarea directă a unui studiu similar. În literatură este menționată o singură lucrare [3] cu un obiectiv asemănător (referitoare la arderea parțială a sulfului din minereu cu textură fină și utilizarea căldurii de reacție pentru vaporizarea restului de sulf în scopul recuperării sale ulterioare).

*Rezultate experimentale*

Au fost utilizate particule sferice de minereu cu diametre de 8-12 mm, obținute prin prelucrare mecanică (polarizare), arse individual la debite de aer, concentrații de $O_2$ și temperaturi diferite; dimensiunile particulelor, cât și condițiile de experimentare, sunt asemănătoare cu cele existente în reactorul de ardere a minereului în strat mobil.

Cinetica vaporizării sulfului din minereu în curent de aer

Determinările prezentate în continuare au fost efectuate în scopul evidențierii influenței temperaturii și debitului de aer asupra vitezei de vaporizare. Se precizează că este considerată (și determinată ca atare) " viteză de vaporizare" viteza de pierdere a masei particulei, în timp ce "viteza de ardere" s-a calculat din curba de variație în timp a conductivității soluției de iod din analizorul de gaze al instalației experimentale.

Alura curbelor de pierdere a masei în cazul arderii sulfului a fost asemănătoare celei pentru vaporizarea în inert, ceea ce a făcut posibilă calcularea vitezei pe zona mediană a acestora într-un mod asemănător (tabelul 2).

Dat fiind efectul exoterm al reacției de oxidare a sulfului, temperatura la care are loc etapa de vaporizare (la suprafața particulei) diferă de cea a incintei și nu poate fi măsurată datorită prezenței frontului de flacără. Ca urmare, valorile temperaturii menționate în tabelul 2 reprezintă valorile măsurate în absența particulei, în regim staționar, în cuptorul electric (alimentat la tensiune constantă), la debitul de aer specificat. Dovada că procesul este influențat hotărâtor de flacără o constituie faptul că deși temperatura incintei scade, odată cu mărirea debitului de aer, viteza de vaporizare crește, atingând, cu excepția particulelor de 12 mm, o valoare maximă (urmată de o ușoară scadere). Rezultatul relevă că pentru particulele de 8 și 10 mm se realizează viteze de vaporizare maxime în domeniul de debite 650-850 l/h (ceea ce corespunde unui interval al vitezei fictive cuprins între 0,57 și 0,75 m/s).

**Tabelul 2**

VITEZA SPECIFICĂ DE VAPORIZARE ÎN CURENT DE AER

| Nr. det. | Diametrul particulei, $m \cdot 10^3$ | Debit aer, $m^3/h \cdot 10^3$ | Temperatura incintei, °C | Viteza specifică de vaporizare, $kg/m^2 \cdot s \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 8 | 225 | 700 | 270 |
| 2. | 8 | 650 | 610 | 325 |
| 3. | 8 | 850 | 570 | 315 |
| 4. | 10 | 225 | 700 | 322 |
| 5. | 10 | 650 | 610 | 398 |
| 6. | 10 | 850 | 570 | 385 |
| 7. | 12 | 225 | 700 | 226 |
| 8. | 12 | 650 | 610 | 294 |
| 9. | 12 | 850 | 570 | 365 |

## Cinetica arderii în aer a sulfului din minereu

Așa cum s-a menționat, viteza de ardere s-a determinat pe baza înregistrărilor de variație a concentrației soluției de iod, efectuate concomitent cu determinările ale căror rezultate sunt prezentate în tabelul 2. Și în acest caz curbele de variație în timp a cantității de sulf convertită în $SO_2$ prezintă cele trei etape amintite pentru etapa de vaporizare. Pentru zona mediană (lineară) valorile vitezelor de ardere sunt specificate în tabelul 3.

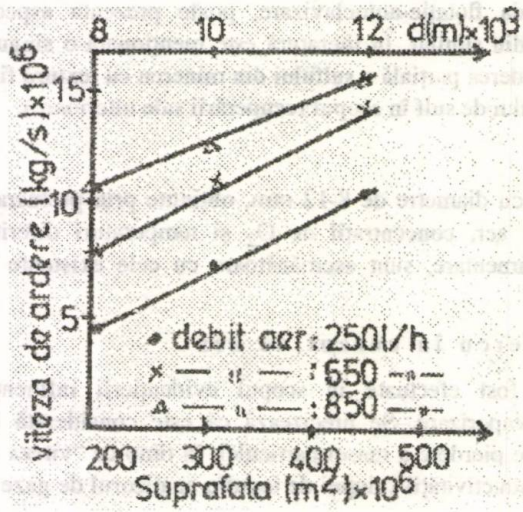



Fig. 4. Corelarea vitezei de ardere cu suprafața particulei și debitul de aer

Cu excepția debitului de 250 l/h, viteza de ardere este practic egală cu viteza de vaporizare, la particulele de 10 și 12 mm, fiind evident mai mare pentru granulația de 8 mm. Din figura 4, construită pe baza datelor din tabelul 3, se remarcă variația lineară a vitezei de ardere cu suprafața particulei, la debit constant de aer, ceea ce constituie încă o dovadă că, în condițiile de experimentare, reacția de oxidare a sulfului este determinată de vaporizarea acestuia.

Înregistrările variației în timp a cantității de sulf vaporizat și ars au permis calcularea randamentelor de transformare în $SO_2$ și determinarea duratei totale de ardere, valori prezentate în tabelul 4.

Se remarcă faptul că pentru granulațiile de 8 și 10 mm se obțin randamente de ardere de peste 90% pentru domeniul de debite de 650-850 l/h, pentru care s-au înregistrat valori maxime ale vitezei de vaporizare și ardere, concluzie utilă, ce oferă indicații referitoare la dimensiunea optimă, ce este indicată a fi utilizată în reactorul de ardere cu strat mobil.

**Tabelul 3**

VITEZELE DE ARDERE ȘI VAPORIZARE ALE SULFULUI DIN MINEREU

| Nr. det. | Diametrul particulei, $m \cdot 10^3$ | Debit aer, $m^3/h \cdot 10^3$ | Viteza de ardere, $kg/s \cdot 10^6$ | Viteza specifică de vaporizare, $kg/m^2 \cdot s \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 8 | 225 | 4,6 | 5,4 |
| 2. | 8 | 650 | 7,4 | 6,5 |
| 3. | 8 | 850 | 10,7 | 6,3 |
| 4. | 10 | 225 | 7,2 | 10,1 |
| 5. | 10 | 650 | 11,0 | 12,5 |
| 6. | 10 | 850 | 12,5 | 12,1 |
| 7. | 12 | 225 | 10,5 | 10,2 |
| 8. | 12 | 650 | 14,1 | 13,3 |
| 9. | 12 | 850 | 15,5 | 16,5 |

**Tabelul 4**

RANDAMENTE ȘI DURATE TOTALE DE ARDERE

| Nr. det. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Randament, % | 81,6 | 91,1 | 99,3 | 77,0 | 98,9 | 99,6 | 79,0 | 87,7 | 82,8 |
| Durata, s | 56,4 | 37,2 | 46 | 60 | 50,4 | 52,8 | 92,8 | 65,2 | 59,2 |

## Analiză comparativă a unor factori cu influență asupra cineticii de vaporizare și ardere a sulfului

Rezultatele prezentate pledează, prin valorile randamentului de ardere și economia de energie realizabilă în faza de mărunțire a minereului, în cazul valorificării prin ardere în strat mobil, pentru utilizarea acestuia la granulația de 10 mm. Pentru a evidenția unele aspecte privitoare la posibilitatea ca procesul să fie influențat de transportul intern al sulfului prin particulă, au fost efectuate o serie de determinări suplimentare care să permită, printr-o analiză comparativă, atât precizarea etapei determinantă de viteză, cât și influența altor parametri asupra procesului în ansamblu.

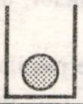
În tabelul 5 se prezintă condițiile în care au fost efectuate o parte din experiențe, ale căror rezultate sunt redate în figura 5, reprezentând variația masei de sulf din probă în funcție de timp.

a) *Influența temperaturii incintei* (curbele 1 și 2 din figura 5). Temperatura incintei se dovedește a avea influență numai asupra perioadei inițiale de vaporizare (în prezența arderii); în zona mediană viteza de vaporizare este practic aceeași, ceea ce evidențiază un mecanism asemănător de vaporizare. De subliniat că, deși nu a existat o perioadă de difuziune internă (probele conținând numai sulf), alura curbelor este asemănătoare celei obținute pentru arderea sulfului din particule de minereu. Configurația ultimei porțiuni a acestora se datorează reducerii treptate a suprafeței de vaporizare.

b) *Influența debitului de aer* (curbele 2 și 3). Reducerea debitului de aer, în condițiile măririi temperaturii incintei nu are, practic, influență asupra duratei totale de ardere. Randamentele de transformare în $SO_2$ diferă însă pentru cele două probe: 96% pentru determinarea 2 (debit 650 l/h) și 84% pentru determinarea 3 (debit de aer 400 l/h).

c) *Influența masei probei* (curbele 3 și 4). Masa probei se dovedește a fi un parametru important, cu acțiune indirectă, care influențează, de fapt, temperatura efectivă la care are loc arderea. Se constată astfel că deși debitul de aer și temperatura incintei s-au menținut constante, duratele de vaporizare (ardere) a aceleiași cantități de sulf sunt duble (80 și, respectiv, 160 s). De remarcat că ponderea cea mai mare asupra măririi duratei de ardere o are etapa inițială; în ceea ce privește zona mediană, viteza de vaporizare este întrucâtva mai mică decât pentru vaporizarea sulfului ca atare (probabil datorită faptului că o parte din căldura frontului de flacără este consumată pentru încălzirea sterilului).

**Tabelul 5**

| Det. | Proba | Masa probei, g | Temp. cuptor, $^0C$ | Debit aer, l/h |
|---|---|---|---|---|
| 1 | | 0,29 | 610 | 650 |
| 2 | | 0,29 | 480-500 | 650 |
| 3 | | 0,29 | 500 | 400 |
| 4 | | 1,02 | 500 | 400 |
| 5 |  | 1,00 | 500 | 400 |
| 6 | | 1,00 | 500 | 400 |

LEGENDA

- sulf
- steril
- granulă de minereu

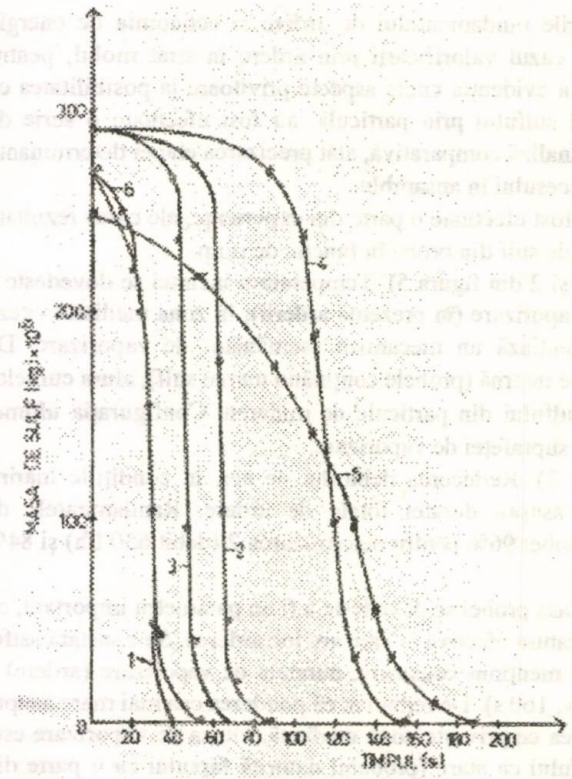



Fig.5. Pierderea de masă
(determinările 1 - 6, tabelul 5)

Ca observație generală trebuie reținut că în cazul determinărilor 1 - 4 viteza procesului nu a fost influențată de etapa de transport intern al sulfului.

d) *Poziția frontului de flacără* (curbele 4 - 6) modifică într-o măsură importantă condițiile de temperatură. Poziționarea sa la partea superioară a nacelei (curba 5) face ca viteza de vaporizare să scadă și, în consecință, durata de ardere să crească, comparativ cu determinarea 6. Totodată, alura curbei 5, care nu prezintă o porțiune lineară în zona mediană (ca în cazul curbei 4) se consideră că evidențiază o foarte probabilă etapă mai lentă de transport intern al sulfului, care explică reducerea intensității procesului.

Plasarea frontului de flacără în jurul particulei (determinarea 6), în aceleași condiții de operare (ca în cazul determinării 5) determină o viteză de vaporizare practic egală cu cea obținută în cazul vaporizării sulfului ca atare (curba 1), ultima însă corespunzând unei mase a probei mai mici și unei temperaturi a incintei cu aproximativ 100° mai mari. Prin urmare, temperatura la care are loc vaporizarea, determinată de factori diverși (debitul de gaz, temperatura incintei, poziția frontului de flacără) este parametrul care poate să intensifice transportul intern, astfel încât determinantă de viteză să rămână vaporizarea.

Dată fiind influența relativ redusă a debitului de aer la valori de peste 400 l/h, o serie de determinări au urmărit influența exclusivă a temperaturii incintei (singura măsurabilă), păstrând constantă masa probei, debitul de aer și poziția frontului de flacără.Totodată, pentru a elimina sau cel puțin reduce efectul neuniformității distribuției în granulă, a conținutului acestuia în elementul util și a structurii matricei sterile, s-a încercat utilizarea unor granule (cilindrice) obținute prin pastilarea, după omogenizare, a unor amestecuri de steril și sulf. Rezultatele, reprezentând variația masei probei ca efect al arderii în curent de aer, sunt prezentate în figura 6, iar condițiile de experimentare în tabelul 6.

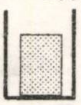
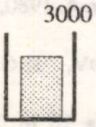
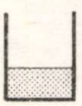
Analiza comparativă a acestora (curbele 7-9 și 11-13) confirmă încă odată influența deosebită a temperaturii asupra duratei de ardere, conferind, prin reproductibilitatea concluziei, siguranță rezultatelor anterior prezentate.

La temperatură constantă se constată reducerea duratei de ardere pentru amestecul steril-sulf nepastilat față de amestecul pastilat, de aceeași compoziție (curbele 9 și 13 comparativ cu 7-8 și, respectiv, 11-12). Compararea rezultatelor învederate de curbele 10 și 15 vis-a-vis de cele ale determinărilor 7-9 și, respectiv, 11-13 duc la concluzia că diferențele se datorează, în cazul ultimelor, unei posibile etape de transport intern al sulfului, determinantă de viteză.

Diferența importantă între duratele totale de ardere, pentru granulele pastilate (curbele 11-12) și cele de minereu (curba 14) pune în evidență un proces de vaporizare diferit, care demonstrează, de fapt, imposibilitatea utilizării granulelor pastilate artificial în studii de acest fel.

Se consideră revelatoare concluzia, ce se desprinde din analiza comparativă a curbelor 14 și 15, care demonstrează că la temperaturi ridicate mecanismul de transport al sulfului din particula de minereu nu influențează viteza procesului; duratele totale de vaporizare (ale aceleeași cantități de sulf), cât și vitezele momentane de pierdere a masei au, pentru fiecare caz în parte, aceleași valori.

**Tabelul 6**

| Nr. det. | Proba | Masa probei, g | Temp. incintei, $^0C$ | Debit de aer, l/h |
|---|---|---|---|---|
| 7 | 6000* | 0,95 | 480 | 400 |
| 8 | 3000 | 0,94 | 480 | 400 |
| 9 | | 0,96 | 480 | 400 |
| 10 | 6000 | 0,96 | 480 | 400 |
| 11 | 6000  | 0,97 | 610 | 400 |
| 12 | 3000  | 0,98 | 610 | 400 |
| 13 |  | 0,97 | 610 | 400 |
| 14 | | 0,96 | 610 | 400 |
| 15 | | 0,96 | 610 | 400 |

* Cifrele indică presiunea de pastilare a probei ($Kgf/cm^2$)

## Concluzii

A fost concepută şi realizată o instalaţie experimentală de analiză termogravimetrică pe care s-a studiat cinetica vaporizării şi arderii sulfului din minereu vulcanic. În domeniul de diametre testate (8-12 mm), ale granulelor de minereu, s-a dovedit că valorile vitezei de vaporizare în prezenţa arderii sunt apropiate de cele obţinute pentru vaporizarea în inert a sulfului ca atare, ceea ce demonstrează că, transportul sulfului

prin porii matricei solide în care se află cantonat acesta pare să nu constituie etapa de determinare de viteză; etapa amintită influențează procesul global la temperaturi reduse și în cazul amestecurilor artificiale de sulf și steril, pastilate sau nu.

A fost dovedită influența majoră a temperaturii asupra etapei de vaporizare, stabilindu-se și valorile debitului de aer la care vaporizarea are loc cu viteză maximă.

S-a constatat că viteza de ardere este dependentă de suprafața particulei (deci de vaporizarea sulfului), valorile maxime ale acesteia înregistrându-se pentru granulele de 8 și 10 mm.

Rezultatele referitoare la vitezele celor două etape (vaporizare și ardere) au dus la formularea unui model al procesului prezentat în lucrarea [19].

**Bibliogarfie**


1. DIMA, R., FLOAREA, O., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 7, p. 583
2. KOWALSKI, W., Chem. Stosowana, **4**, 1960, p. 407
3. DAȚKO, R.P., JELINSKI, B.M., VOVK, M.I., DENISOV, S.V., GRIȘIN, V.V., Perfecționarea proceselor tehnologice de obținere a sulfului, Ed. NIITEKHIM, Moscova, 1982
4. EWAN, T., J. Phys. Chem., **16**, nr. 2, 1985, p. 315
5. BODENSTEIN, M. și KARO, W., J. Phys. Chem., **75**, 1911, p. 30
6. NORRISH, R.S.W. și RIDEAL, F., J. Chem.Soc., **123**, 1923, p. 3202
7. PIKIELNY, W., Roczniki Chem., **17**, 1937, p. 367
8. LACHS, H. și PIEKIELNY, W., Bull. Acad. Pol. Sci. A, 1937, p. 377
9. SEMENHOFF, M., RIABININ, G., J. Phys. Chem., **1**, 1928, p. 192
10. KOWALSKI, W., Chem. Stosowana, **3**, 1959, p. 517
11. KOWALSKI, W., Chem. Stosowana, **4**, 1960, p. 407
12. LUGOWSKA, M., Chem. Stosowana, ser. A, 1964, p. 363
13. KOVALEV, V.A. și STEPANCIUK, V.F., Nauchn. Prikl. Probl. Energ., **8**, 1981, p. 88
14. ȘELIAKIN, A.P., VASILIEV, B.T. și VOROTNIKOV, A.G., J. Prikl. Him., **53**, nr. 4, 1980, p. 813
15. ȘELIAKIN, A.P. și KAPOȘIN, I.S., J. Prikl Him., **51**,nr. 2, 1980, p. 416
16. ȘELIAKIN, A.P., ZAKARIAN, S.V., VASILIEV, B.T., VOROTNIKOV, A.G., KAPOȘIN, I.S., KRASMUȘKINA, V.V., Dokl.Akad. Nauk., SSSR, **239**, nr. 5, 1978, p. 1161
17. ȘELIAKIN, A.P., VASILIEV, B.T., VOROTNIKOV, A.G., Fiz. Goreniya i Vzrîva, **16**, nr. 2, 1980, p. 138
18. ȘELIAKIN, A.P., Fiz. Goreniya i Vzrîva, **20**, nr. 2, 1984, p. 53
19. DIMA, R., FLOAREA, O., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 8, 1994, p. 687


Intrat în redacție: 11 XII 1992

RALUCA IOANA ŞTEFAN
GEORGE EMIL BAIULESCU
MARIANA S.IONESCU
IRINA ENĂCHESCU
ANDREI A.BUNACIU
VASILE V.COŞOFREŢ

# Electrod cu membrană ion-selectiv pentru imipramină

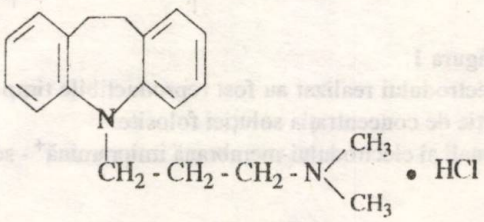
## Construcţie, caracterizare electroanalitică şi aplicaţii farmaceutice

C.Z.: 541. 135. 5

*The paper presents the construction and the performance characteristics of a new membrane electrode selective to imipramine cation drug. The construction is based on the used of the ion-pair association of imipramine hydrochloride and dinonylnaphthalenesulphonic acid embedded in a PVC matrix. The electrode exhibits a near-Nernstian response in the range $10^{-2}$ - $10^{-5}$ mol $l^{-1}$ and a low detection limit of about $5x10^{-6}$ mol $l^{-1}$. It was studied its selectivity over a series of the potentially interfering species. The electrode response was independent of pH in the range 2.5-5.0. The electrode can be used successfully for the determination of imipramine hydrochloride in pharmaceuticals without any prior separation, with an average error of less than 1.00%.*

Electrozii-membrană ion-selectivi sunt utilizaţi cu mult succes în analiza farmaceutică, dovadă în acest sens fiind numeroasele lucrări în acest domeniu [1,2].

Clorhidratul de imipramină (I) [5-(3'-dimetilaminopropil)-10,11-dihidrobezazepin] este un medicament analgezic, antispastic, activ în stări de depresiune şi melancolice, măreşte capacitatea de muncă şi îndepărtează manifestările psihotice. Este utilizat în terapeutică datorită efectului său hipotensiv, antihistaminic şi parasimpatolitic.




Structura imipraminei

Pentru determinarea clorhidratului de imipramină şi a metaboliţilor, literatura indică metoda cromatografiei de lichide de înaltă performanţă [3-8], metode spectrofotometrice[9] şi potenţiometrice[10].

În această lucrare s-a propus realizarea unui electrod membrană imipramină$^+$ - selectiv şi instituirea unei metode potenţiometrice pentru determinarea principiului activ din comprimatele de imipramină.

**Partea experimentală**

*Aparatură şi reactivi*

Pentru măsurătorile potenţiometrice s-a utilizat un *p*H/mV-metru digital, model 870 MV (Pracitronic), (precizie ± 0,1 mV). Curbele de titrare potenţiometrică au fost obţinute cu un ansamblu automat de titrare compus din autobiureta ABU 12, titratorul TTT 2 şi un înregistrator SBR 2 c (Radiometer). Pentru măsurarea *p*H-ului s-au utilizat un electrod de sticlă G 202B (Radiometer) şi un

Chim. RALUCA IOANA ŞTEFAN, prof.dr.doc.GEORGE EMIL BAIULESCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie. Dr.chim.MARIANA SIMINA IONESCU, farm.IRINA ENĂCHESCU, dr.chim.ANDREI A.BUNACIU,dr.chim.VASILE V.COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico -

electrod saturat de calomel K 401 (Radiometer).

Soluția standard de clorhidrat de imipramină ($10^{-2}$ mol $l^{-1}$) se prepară prin dizolvarea a 0,3169 g clorhidrat de imipramină în cantitatea minimă de apă, adăugarea a 50 $cm^3$ soluție tampon *p*H=5,0 (citrat de sodiu acid clorhidric) și aducerea la semn într-un balon cotat de 100 $cm^3$ cu apă distilată. Celelalte soluții de imipramină ($10^{-3}$ - $10^{-5}$ mol $l^{-1}$) se obțin prin diluții succesive cu menținerea constantă a *p*H-ului și a tăriei ionice prin folosirea a 50 $cm^3$ soluție tampon *p*H=5,0.

Soluția de tetrafenilborat de sodiu (NaTPB) $5x10^{-2}$ mol $l^{-1}$ se prepară prin dizolvarea a 17,112 g tetrafenilborat de sodiu în apă distilată și diluarea la 1 l cu același solvent.

*Construcția electrodului*

Principiul construcției electrodului-membrană ion-selectiv cu membrană de plastic (matrice de PVC) a fost descris de Moody și Thomas [11,12].

Compoziția membranei este : 4,9% acid dinonilnaftalensulfonic (DNNS) (g/g), 63,2% dinonilftalat (DNP) (g/g) și 31,9% policlorură de vinil (PVC) (g/g). Electrodul folosește ca soluție internă de referință o soluție de clorhidrat de imipramină cu concentrația de $10^{-3}$ mol $l^{-1}$.

Acidul dinonilnaftalensulfonic din membrană a fost transformat în complexul de asociere ionică prin imersarea electrodului într-o soluție de clorhidrat de imipramină $10^{-2}$ mol $l^{-1}$, timp de 24 h. Când nu se utilizează, electrodul se păstrează într-o soluție identică cu soluția internă.

**Rezultate și discuții**

Caracteristicile funcționale ale electrodului-membrană imipramină$^+$- selectiv au fost determinate utilizând soluții de clorhidrat de imipramină în domeniul de concentrații $10^{-2}$ - $10^{-5}$ mol $l^{-1}$, folosind o celulă electrochimică de tipul:

| | | |
|---|---|---|
| ELECTROD - MEMBRANĂ IMIPRAMINĂ$^+$ SELECTIV | Soluții $10^{-2}$ - $10^{-5}$ mol $l^{-1}$ clorhidrat de imipramină *p*H = 5 (citrat); *I* = ct. | E.S.C. |

Forța electromotoare a celulei electrochimice (I) este dată de relația:

$$E = E^o + 0{,}0533 \log \left| \text{Imipramină}^+ \right| \qquad (1)$$

această variație fiind redată în figura 1.

Valorile potențialului electrodului realizat au fost reproductibile timp de 6 luni. Stabilizarea f.e.m. se face în circa 2-5 min, în funcție de concentrația soluției folosite.

Ceilalți parametri funcționali ai electrodului-membrană imipramină$^+$ - selectiv sunt redați în tabelul 1.

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE FUNCȚIONALE ALE ELECTRODULUI-MEMBRANĂ IMIPRAMINĂ$^+$ - SELECTIV

| Parametru | Rezultat |
|---|---|
| Panta, mV/log [imipr$^+$] | 53,33 |
| Potențial standard, $E^0$, mV | 290 |
| Domeniul linear de răspuns, mol $l^{-1}$ | $10^{-2}$ - 2,2 x $10^{-5}$ |
| Domeniul de utilizare, mol $l^{-1}$ | $10^{-2}$ - $10^{-5}$ |
| Limita de detecție, mol $l^{-1}$ | 5 x $10^{-6}$ |

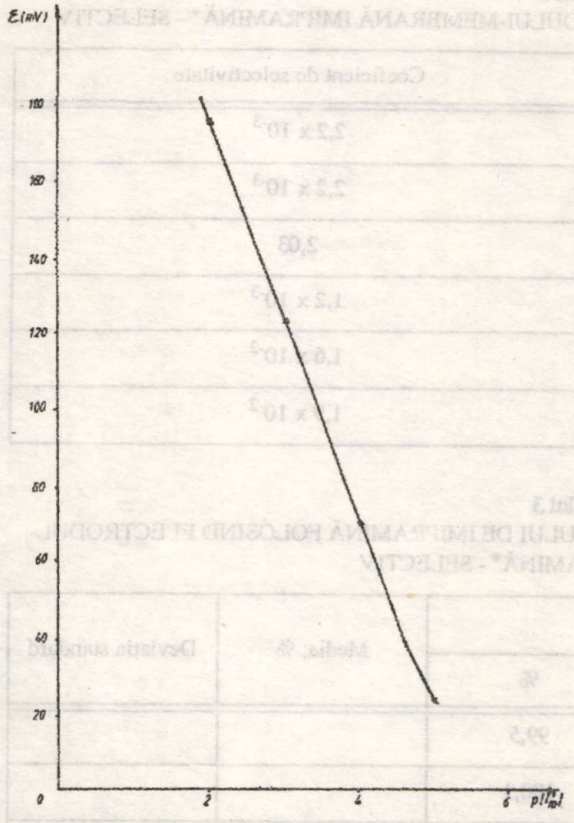



Fig.1.Funcția electrodică a electrodului-membrană imipramină$^+$ selectiv

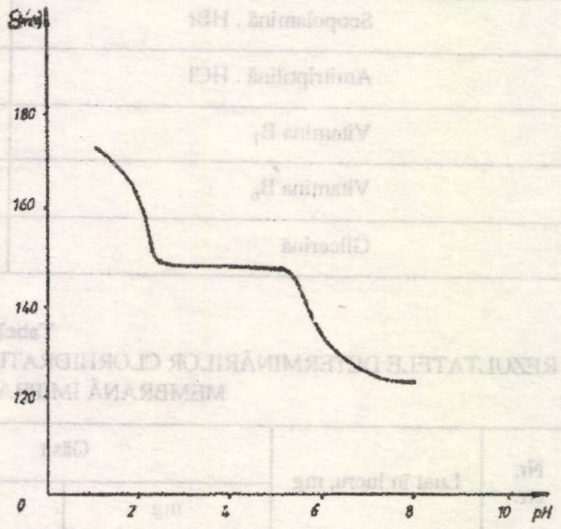



Fig.2. Influența *p*H asupra potențialului de membrană pentru electrodul-membrană imipramină$^+$ - selectiv (soluție de clorhidrat de imipramină $10^{-3}$ mol $l^{-1}$)

*Efectul pH*

Efectul *p*H asupra f.e.m. a fost determinat prin măsurarea potențialului de electrod la diferite valori ale *p*H. Pentru aceasta s-au adăugat la soluția de clorhidrat de imipramină $10^{-2}$ mol $l^{-1}$ cantități mici de soluții de HCl 1N și/sau NaOH 1N. Variația f.e.m. cu *p*H-ul pentru electrodul studiat, fiind redată în figura 2.

Se observă că electrodul poate fi folosit cu rezultate reproductibile în domeniul de *p*H: 2,5 - 5,0. La valori ale *p*H aflate în afara acestui domeniu se constată o interferență a ionilor de hidrogen, iar la valori de *p*H > 8,0 se observă apariția unui precipitat - imipramina bază.

*Selectivitatea electrodului*

Coeficienții de selectivitate au fost evaluați prin metoda soluțiilormixte [13], fiind calculați cu ajutorul relației:

$$K^{pot}_{Imipr^+,B^{Z+}} = (10^{E/S} - 1) \times 10^{-4} / 10^{-2} \qquad (2)$$

în care: $E$ este diferența de potențial măsurată în prezența ionului interferent, $B^{z+}$, și în absența sa; $S$- panta electrodului în regiunea liniară de răspuns; $10^{-4}$ concentrația ionului primar (imipramina); $10^{-2}$- concentrația ionului interferent. Soluțiile au fost preparate cu menținerea constantă a *p*H (tampon *p*H=5,0 - citrat de sodiu/acid clorhidric) și a tăriei ionice.

Valorile coeficienților de selectivitate pentru ionii studiați sunt prezentate în tabelul 2.

Se constată buna selectivitate a electrodului față de ionii studiați doar amitriptilina interferând în determinări, aceasta ca urmare a structurii chimice asemănătoare.

De asemenea este de semnalat faptul că principalii excipienți de comprimare (glucoză, lactoză, talc, gelatină) nu interferează ceea ce face posibilă utilizarea electrodului în determinarea clorhidratului de imipramină din forme farmaceutice condiționate solid.

**Tabelul 2**

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE AI ELECTRODULUI-MEMBRANĂ IMIPRAMINĂ$^+$ - SELECTIV

| Ionul interferent | Coeficient de selectivitate |
|---|---|
| Efedrină . HCl | $2,2 \times 10^{-3}$ |
| Scopolamină . HBr | $2,2 \times 10^{-3}$ |
| Amitriptilină . HCl | 2,03 |
| Vitamina $B_1$ | $1,2 \times 10^{-3}$ |
| Vitamina $B_6$ | $1,6 \times 10^{-2}$ |
| Glicerină | $1,9 \times 10^{-2}$ |

**Tabelul 3**

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CLORHIDRATULUI DE IMIPRAMINĂ FOLOSIND ELECTRODUL-MEMBRANĂ IMIPRAMINĂ$^+$ - SELECTIV

| Nr. ctr. | Luat în lucru, mg | Găsit | | Media, % | Deviația standard |
|---|---|---|---|---|---|
| | | mg | % | | |
| 1. | 50,20 | 49,96 | 99,5 | | |
| 2. | 64,20 | 64,38 | 100,3 | | |
| 3. | 61,30 | 60,16 | 98,1 | | |
| 4. | 54,20 | 53,75 | 99,2 | | |
| 5. | 52,10 | 51,20 | 98,3 | 98,97 | 0,69 |
| 6. | 49,30 | 48,65 | 98,7 | | |
| 7. | 64,40 | 63,36 | 98,4 | | |
| 8. | 52,80 | 52,44 | 99,3 | | |
| 9. | 53,80 | 53,21 | 98,9 | | |

**Aplicații analitice**

Electrodul realizat a fost utilizat cu bune rezultate pentru determinarea clorhidratului de imipramină atât sub formă de substanță activă, cât și din comprimate.

Câteva din rezultatele obținute prin titrarea potențiometrică a clorhidratului de imipramină - substanță, cu soluție de NaTPB $5 \times 10^{-2}$ mol $l^{-1}$ sunt redate în tabelul 3.

Se constată buna precizie a determinărilor. Conținutul în substanță activă determinat conform prevederilor farmacopeei americane USP XXII [14] - titrare potențiometrică în mediu neapos cu $HClO_4$ 0,1N - a fost de 99,44% fapt care dovedește odată în plus precizia determinărilor prin metoda propusă în această lucrare.

De asemenea electrodul-membrană imipramină$^+$ - selectiv poate fi utilizat cu succes și pentru determinarea principiului activ din comprimatele de imipramină, comprimate care conțin în afară de clorhidratul de imipramină și bromhidrat de scopolamină fiind utilizat în terapeutică, ca anestezic nemorfinic. În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele determinărilor de clorhidrat de imipramină din comprimate în vederea stabilirii uniformității conținutului, test introdus în farmacopeea americană USP XXII [14] și devenit obligatoriu pentru formele farmaceutice condiționate solid și în care cantitatea de principiu activ este mai mică de 50 mg/comprimat.

**Tabelul 4**

REZULTATELE DETERMINĂRILOR TESTULUI DE UNIFORMITATE A CONȚINUTULUI PENTRU COMPRIMATELE DE IMIPRAMINĂ FOLOSIND ELECTRODUL - MEMBRRANĂ IMIPRAMINĂ$^+$ - SELECTIV (VALOAREA DECLARATĂ 25 mg/COMPRIMAT)

| Nr. | Găsit | | Media, % | Deviația standard relativă |
|---|---|---|---|---|
| | mg | % | | |
| 1. | 23,5 | 94,0 | | |
| 2. | 23,8 | 95,2 | | |
| 3. | 23,9 | 95,6 | | |
| 4. | 23,8 | 95,2 | | |
| 5. | 23,2 | 92,8 | 94,36 | 1,38 % |
| 6. | 23,2 | 92,8 | | |
| 7. | 23,9 | 95,6 | | |
| 8. | 24,0 | 96,0 | | |
| 9. | 23,4 | 93,6 | | |
| 10. | 23,2 | 92,8 | | |

Pentru ca un produs să fie declarat corespunzător trebuie ca valorile obținute să varieze în domeniul 85-115% din valoarea declarată. Se constată că lotul analizat corespunde din punct de vedere al uniformității conținutului (valoarea declarată este 25 mg/comprimat).

## Concluzii

Lucrarea prezintă construcția și caracterizarea electroanalitică a unui electrod-membrană selectiv pentru ionul imipramină, având ca material electroactiv complexul de asociere ionică Imipramină: acid dinonilnaftalensulfonic în matrice de PVC. Electrodul prezintă un răspuns aproape nernstian în domeniul $10^{-2}$ - $10^{-5}$ mol $l^{-1}$. Electrodul și-a găsit o bună aplicabilitate în analiza clorhidratului de imipramină atât din materia primă, cât și din produsul farmaceutic condiționat. Metoda propusă, care elimină erorile ce pot apare la extracția principiului activ din comprimate, este rapidă și precisă.

## Bibliografie


1.COȘOFREȚ,V.V. și BUCK,R.P., Ion Sel., Electrode Rev., **6**, 1984, p.59
2. ZONG-RANG,Z. și COȘOFREȚ,V.V., Sel.-Electrode Rev., **12**, 1990, p.35
3. VISSER,T., CASTELBOS,M.C.J.M. și TOLL,P.J.M.M., J.Chromatogr. Biomed. Appl., **34**, 1984, p.81
4. WONG,S.H.Y., Ann.Clin. Lab. Sci., **15**, 1985, p.100
5. LOVERING,E.G., BEAULIEU,N., LAWRENCE,R.I. și SEARS,R.W., Anal. Chem., **68**, 1985, p.168
6. PLAVSIC,F., Acta Pharm.Jugosl., **35**, 1985, p.71
7. BLAKESLEY,J.D., HOWSE,C.G., J.SPENCER-PEET și WOOD,D.C.F., Ann.Clin.Biochem., **23**, 1986, p.552
8. POL PHAK,R., CONQUY,T., GANEZO,F., VIALA,A. și GRIMALDI,F., J.Chromatogr. Biomed. Appl., **48**, 1986, p.339
9. ABDEL-SALAM,M., ISSA,A.S., MAHROUS,M. și ABDEL HAMID, M.E. Anal.Lett., **18**, 1985, p.1391
10. GREENHOW,E,J. și LADIPO,O., Anal.Chim.Acta, **172**, 1985, p.387
11. MOODY,G.J. și THOMAS,J.D.R., Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Ed.Freiser H., Plenum Press, New York, cap. 4, 1978
12. MOODY,G.J., OKE,R.B. și THOMAS,J.D.R., Analyst, **95**, 1970, p.910
13. COȘOFREȚ, V.V. și BUCK,R.P., Anal.Chim.Acta, **162**, 1984, p.357
14. $^{xxx}$ Farmacopeea americană, USP XXII, US Convenction Inc. Rockville MD, 1990, p.686


Intrat în redacție: 31 VII 1992

ELISABETA CHIRILĂ
VASILE MAGEARU

# Studiu privind controlul analitic în epurarea chimică a apelor cu hidrogen sulfurat şi sulfuri din complexe petrochimice

C.Z.: 663. 632

*The sour crude oil processing leads to the discharge of waters having a high $H_2S$ - and sulphides - content (i.e. 150-200 mg/L versus 1-3 mg/L as provided in the project) from the petrochemical units.*

*This paper presents the experimental studies performed to remove the $H_2S$ - and sulphide - content from the polluted waters, by physico-chemical treatment. By applying these studies to commercial scale operations the waters treatment level was increased.*

*The $S^{2-}$ concentration evolution in a physico-chemical water treatment plant is presented, rendering evident the analytic control part played in optimizing the technological process.*

În urma prelucrării ţiţeiului cu conţinut mare de sulf, (1-5%), din instalaţiile tehnologice de la Petromidia S.A. rezultă ape cu conţinut ridicat în hidrogen sulfurat şi sulfuri.

Instalaţiile de epurare locală existente şi anume aerarea leşiilor sulfuroase din piroliză şi striparea apelor sulfuroase din rafinărie nu reuşesc să diminueze conţinutul în ioni sulfură al apelor uzate la nivelul prevăzut (1-3 mg/l). La aceasta se adaugă şi scurgerile accidentale din platformele tehnologice, scurgeri ce sunt dirijate direct la canalizarea industrială.

Ca urmare, conţinutul în $S^{2-}$ al apelor la intrarea în instalaţia de epurare finală a apelor este de circa 50 de ori mai mare decât cel prevăzut iniţial.

În treapta mecanică, reducerea acestui impurificator este neînsemnată şi se datorează atât decantării sulfurilor insolubile, cât şi diluării apelor de proces cu apele meteorice sau cu drenuri.

Scopul acestei lucrări este studiul fenomenelor de reducere a conţinutului în $S^{2-}$ din apele uzate prin tratament chimic, în condiţiile existente la instalaţia de epurare finală a apelor din Petromidia S.A.

Epurarea chimică a apelor uzate are la bază procesul de coagulare - floculare.

La *p*H bazic (9-10), creat prin introducerea laptelui de var, ionii de fier bi şi trivalenţi ($Fe^{2+}$ din $FeSO_4$ şi $Fe^{3+}$ din oxidarea $Fe^{2+}$), formează precipitate gelatinoase de hidroxid feros $Fe(OH)_2$, hidroxid feric $Fe(OH)_3$, sau oxihidroxid feric FeO(OH), care au capacitatea de a adsorbi produsele petroliere sau suspensiile. În acelaşi timp, ionii $S^{2-}$ în prezenţa $Fe^{2+}$ formează sulfura feroasă FeS, precipitat care este de asemenea adsorbit pe flocoanele de hidroxizi. Ca adjuvant de coagulare se adaugă poliacrilamida cu rolul de a mări suprafaţa de adsorbţie şi greutatea flocoanelor.

Datele de literatură [1] precizează că, pentru o concentraţie de 1 mg/l produs petrolier, se consumă 1 mg/l sulfat feros, iar pentru 1 mg/l sulfură se consumă circa 20 mg/l sulfat feros.

## Materiale şi metoda

Pentru stabilirea dozelor de reactivi utilizaţi în epurarea chimică, s-au efectuat în laborator teste de floculare care constau în tratarea probelor de apă epurată fizico-mecanic cu cantităţi variabile de reactivi (var, sulfat feros, PAA) sub agitare rapidă un minut şi apoi lentă 30 min, urmată de decantare, reproducând astfel condiţiile din instalaţie.

Chim.ELISABETA CHIRILĂ, Universitatea „Ovidius" Constanţa.
Prof.dr.chim. VASILE MAGEARU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Apa a fost analizată atât inițial, cât și după tratament. S-au urmărit totodată timpul de decantare și aspectul flocoanelor. Conținutul în ioni sulfură a fost determinat prin metoda volumetrică, iar *p*H-ul cu un *p*H-metru de laborator.

**Rezultate și discuții**

În urma efectuării a numeroase experimente de laborator, se consideră concludentă prezentarea următoarelor rezultate.

În tabelul 1 se prezintă testele de floculare efectuate pe o probă de apă omogenizată preluată din instalație cu următoarele caracteristici: *p*H = 7,3; $S^{2-}$ = 27,3 mg/l.

În figura 1 se prezintă eficiențele de epurare în condițiile celor 5 experimente (A, B, C, D, E).

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obținute în urma testelor de floculare efectuate pe o probă de apă omogenizată cu următoarele caracteristici: *p*H = 7; $S^{2-}$ = 34, 8 mg/l.

În figura 2 sunt prezentate eficiențele de epurare pentru $S^{2-}$ în condițiile celor 5 experimente.

Din experimentele prezentate se observă că procesul de reducere a conținutului în $S^{2-}$ numai prin tratament cu sulfat feros, fără var, este mai accentuat, dar această soluție nu poate fi aplicată deoarece suspensia rezultată este aproape imposibil de decantat în condiții de exploatare curentă a instalației.

Comparând rezultatele experimentelor prezentate A și E se poate concluziona că mărirea dozei de sulfat feros nu duce la o reducere semnificativ mărită a $S^{2-}$ din apa epurată.

Pentru optimizarea procesului de epurare chimică a apelor este necesar, pe lângă aspectul eficienței de epurare, să fie luate în discuție și considerentele de ordin economic și anume costurile reactivilor de coagulare.

**Tabelul 1**

| Experiment | Doze de reactivi și *p*H final | Concentrație $S^{2-}$ final, mg/l | Timp de decantare, min | Aspectul flocoanelor |
|---|---|---|---|---|
| A | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 4,48 | 20 | Flocoane de mărime medie, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 500 mg/l | 5,02 | 20 | |
| | *p*H = 10 | 4,70 | 20 | |
| B | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 3,81 | 15 | Flocoane mari, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 500 mg/l | 3,68 | 15 | |
| | PAA - 30 mg/l *p*H = 10 | 3,92 | 15 | |
| C | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 1,01* | > 30 | Precipitat negru, fin, foarte greu decantabil |
| | *p*H = 6,9 | 1,20* | > 30 | |
| | | 1,16* | > 30 | |
| D | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 0,84* | > 30 | Precipitat negru, particule mai mari, greu decantabile |
| | PAA - 30 mg/l | 0,92* | > 30 | |
| | *p*H = 7,1 | 0,88* | > 30 | |
| E | $FeSO_4$ - 400 mg/l | 2,40 | 15 | Flocoane mari, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 500 mg/l | 2,81 | 15 | |
| | PAA - 30 mg/l *p*H = 9,5 | 2,72 | 15 | |

* – analiza s-a efectuat din filtrat

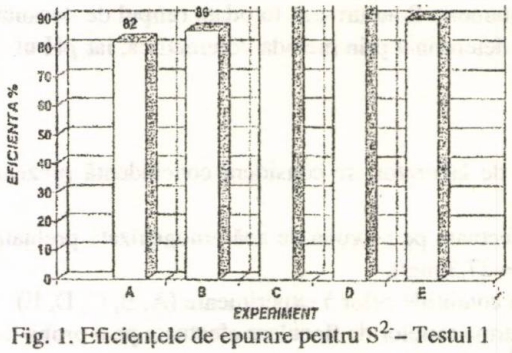



Fig. 1. Eficiențele de epurare pentru $S^{2-}$ – Testul 1

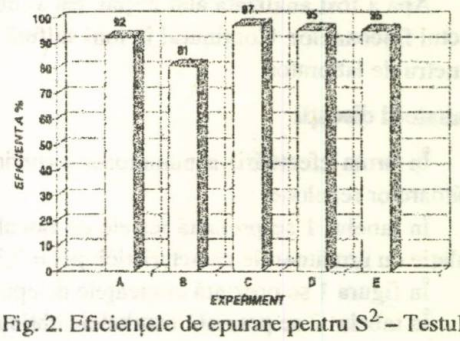



Fig. 2. Eficiențele de epurare pentru $S^{2-}$ – Testul 2

**Tabelul 2**

| Experiment | Doze de reactivi și *p*H final | Concentrație $S^{2-}$ final, mg/l | Timp de decantare, min | .Aspectul flocoanelor |
|---|---|---|---|---|
| A | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 2,51 | 20 | Flocoane de mărime medie, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 795 mg/l | 3,02 | 20 | |
| | *p*H = 10 | 2,73 | 20 | |
| B | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 6,62 | 15 | Flocoane mari, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 636 mg/l | 6,45 | 15 | |
| | PAA - 30 mg/l *p*H = 9,5 | 6,74 | 15 | |
| C | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 0,84* | > 30 | Precipitat negru, fin, foarte greu decantabil |
| | *p*H = 6,8 | 1,05* | > 30 | |
| | | 0,88* | > 30 | |
| D | $FeSO_4$ - 300 mg/l | 1,55* | > 30 | Idem C |
| | PAA - 30 mg/l | 1,68* | > 30 | |
| | *p*H = 6,9 | 1,57* | > 30 | |
| E | $FeSO_4$ - 500 mg/l | 1,43 | 20 | Flocoane mari, ușor decantabile, brun închise |
| | var - 800 mg/l | 1,72 | 20 | |
| | PAA - 30 mg/l *p*H = 9,0 | 1,67 | 20 | |
| * – analiza s-a efectuat din filtrat | | | | |

**Stabilirea zilnică a dozelor de reactivi utilizați în procesul de coagulare - floculare în corelație cu rezultatele obținute în laborator duce, fără discuție, la optimizarea procesului.**

În figura 3 se prezintă eficiența de reducere a $S^{2-}$ în treapta chimică de epurare în corelație cu concentrația soluției de $FeSO_4$, pe o perioadă de 10 zile consecutive (medii zilnice).

În figura 4 se prezintă eficiența de epurare a conținutului în $S^{2-}$ în treapta chimică, corelată cu consumul specific de sulfat feros și var, pe parcursul unui an calendaristic (medii lunare).

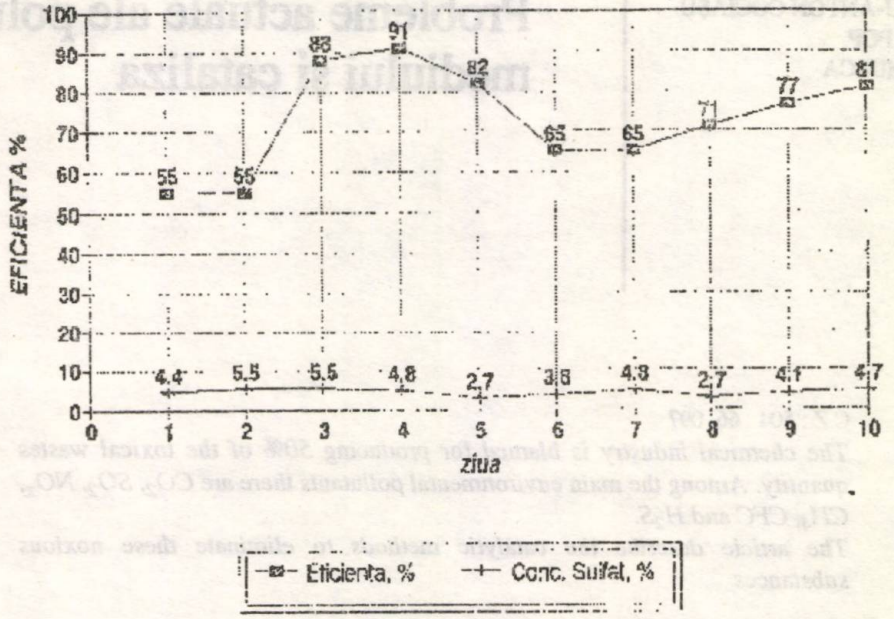



Fig. 3. Eficiențele de reducere a $S^{2-}$ în funcție de concentrația $FeSO_4$

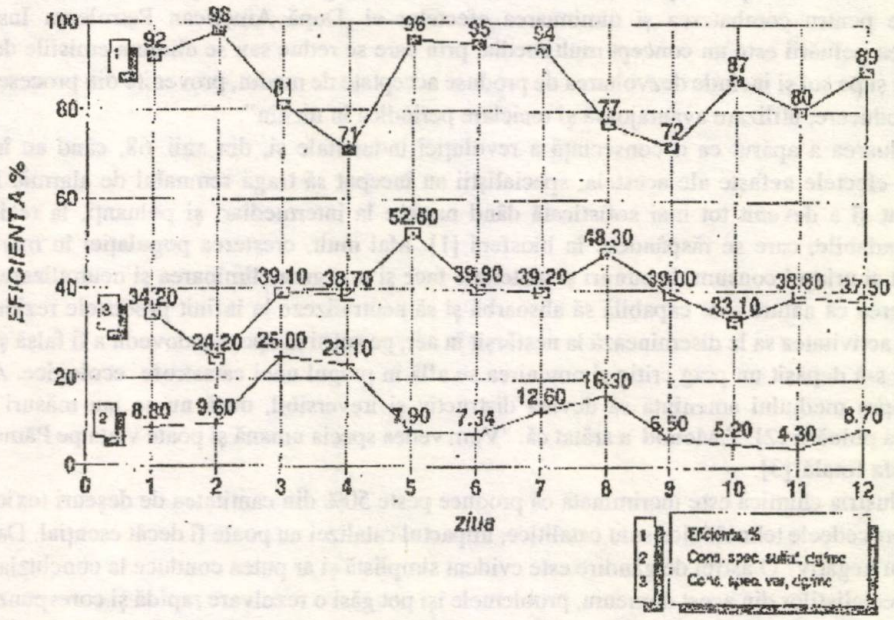



Fig. 4. Eficiențele de reducere a $S^{2-}$ în funcție de consumul specific de $FeSO_4$ și var

## Concluzii

Pentru optimizarea procesului de epurare chimică a apelor uzate cu conținut ridicat în hidrogen sulfurat și sulfuri este necesar un control analitic continuu și atent atât al influentului și efluentului, cât și al dozelor de reactivi utilizate.

În urma experimentelor de laborator s-a observat că există posibilitatea reducerii consumului specific de sulfat feros în condițiile obținerii unei calități corespunzătoare a efluentului.

Eficiențele de epurare ale treptei chimice pot fi mărite considerabil, astfel încât influentul treptei biochimice să nu dăuneze activității nămolului activ.

## Bibliografie

1. ***DEGREMONT – Traitement des eaux, Paris, 1976

Intrat în recație: 8.IX.1993

CORNELIU-ANTON COCIAȘU
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

# Probleme actuale ale poluării mediului și cataliza

C.Z.: 504 : 66. 097

*The chemical industry is blamed for producing 50% of the toxical wastes quantity. Among the main environmental pollutants there are $CO_2$, $SO_2$, $NO_x$, $CH_4$, CFC and $H_2S$.*

*The article describe the catalytic methods to eliminate these noxious substances.*

Un subiect care preocupă în prezent omenirea la scară globală este poluarea și măsurile ce trebuie întreprinse pentru combaterea și diminuarea efectelor ei. După American Petroleum Institute (API) "Prevenirea poluării este un concept multimedia, prin care se reduc sau se elimină emisiile de poluanți în aer, în apă și pe sol și include dezvoltarea de produse acceptate de mediu, provenite din procese și activități, surse de reducere, utilizare avantajoasă și reciclare periodică în mediu".

Poluarea a apărut ca o consecință a revoluției industriale și, din anii '68, când au început să se manifeste efectele nefaste ale acesteia, specialiștii au început să tragă semnalul de alarmă. Industria s-a diversificat și a devenit tot mai sofisticată dând naștere la intermediari și poluanți, la reziduuri toxice nebiodegradabile, care se răspândesc în biosferă [1]. Mai mult, creșterea populației în mari aglomerări urbane cât și uriașul consum de bunuri și materiale face și mai grea eliminarea și neutralizarea deșeurilor. Presupunerea că natura este capabilă să absoarbă și să neutralizeze la infinit produsele reziduale, pe care omul prin activitatea sa le disemineză la nesfârșit în aer, pe sol și în ape, s-a dovedit a fi falsă și, în prezent, se pare că s-a depășit un prag critic și omenirea se află în pragul unei catastrofe ecologice. Acest impact brutal asupra mediului amenință să devină distructiv și ireversibil, dacă nu se iau măsuri urgente de prevenire a poluării [2]. T.Monod a arătat că: "Vom vedea specia umană și poate viața pe Pământ ajungând la catastrofa finală"[3].

Industria chimică este incriminată că produce peste 50% din cantitatea de deșeuri toxice [4] și cum 90% din procedeele tehnologice sunt catalitice, impactul catalizei nu poate fi decât esențial. Dar în ce sens? Pozitiv sau negativ? O astfel de gândire este evident simplistă și ar putea conduce la concluzia că printr-un efort al specialiștilor din acest domeniu, problemele își pot găsi o rezolvare rapidă și corespunzătoare. Însă, numai o analiză pertinentă, de ansamblu, luând în considerare, pe lângă factorii tehnologici, pe cei economici, sociali și, nu în ultimul rând, emoționali, poate stabili rolul și limitele catalizei în bătălia pe care omenirea a angajat-o împotriva poluării casei sale comune, care este planeta Pământ[5].

Poluarea solului și apelor poate fi mai ușor controlată prin măsuri eficiente, legislative și de educație, care să reducă emisiile de materiale solide, lichide și gazoase, atât din activitatea industrială cât și din cea casnică. Metodele eficiente de distrugere sau reciclare ale deșeurilor ca și de depoluare a apelor sunt azi cunoscute, deși, uneori foarte costisitoare, ceea ce face ca adesea țările dezvoltate economic și cu legislații foarte severe să mai încerce să folosească țările în curs de dezvoltare sau cu probleme economice ca "lăzi de gunoaie" ieftine [5].

Mai greu de controlat este încă, poluarea atmosferei, deoarece răspândirea poluanților se face la scară planetară până la cele mai înalte straturi ale atmosferei, iar odată eliminate aceste substanțe, nu mai pot fi captate prin mijloacele care stau astăzi la îndemână. Un pericol mare pentru mediu îl reprezintă

Chim.CORNELIU-ANTON COCIAȘU, dr.ing.GRIGORE POP, ing.GAVRIL MUSCA, ZECASIN S.A. București

emisiile de dioxid de carbon, dioxid de sulf, oxizi de azot ($NO_x$) și clorofluorocarburi (CFC).

Unul dintre fenomenele agresive asupra mediului ambiant este efectul de seră. Dioxidul de carbon, $NO_x$, CFC, metanul și ozonul, formează un strat de gaze în straturile inferioare ale atmosferei ce permite trecerea luminii solare, dar limitează reflexia razelor solare de pe suprafața pământului înapoi spre spațiul cosmic, reținând în felul acesta căldura. Efectul de seră duce la dereglarea temperaturii de la suprafața pământului [2,6]. Proporția principalelor gaze, care intră în compoziția aerului, oxigenul și azotul, pare să fie constantă de mii de ani și toate procesele biosistemelor par să fie controlate de acestea. Odată cu revoluția industrială, concentrația gazelor incriminate de efectul de seră a început să crească. Dioxidul de carbon, cel mai important dintre ele, a crescut cu 25%, $NO_x$ cu 19 % și metanul cu 100% [2]. S-a apreciat că participarea cărbunilor la emisiile gazoase, ce produc efectul de seră, este de aproximativ 20%. Această creștere mare a dioxidului de carbon se datorează defrișării pădurilor tropicale, care nu mai asimilează acest gaz pentru fotosinteza clorofiliană, cât și arderii cărbunilor și a altor combustibili fosili. S-a apreciat că, la nivel planetar, 25% din emisiile de $CO_2$ provin din tăierea pădurilor, iar țările în curs de dezvoltare 50%, ca să atingă 75% în țările din America de Sud și Asia de sud - est [2].Alte gaze, care contribuie la efectul de seră, dar într-o mai mică măsură, sunt metanul care este eliminat în timpul extracției cărbunilor din minele la adâncime cât și, în principal, din actuala tehnică de cultură a orezului (culturi îngropate și decorticare) și dioxidul de azot emis în cantități mici în timpul combustiei cărbunilor sau din procesele tehnologice din industria chimică. Ozonul, un alt gaz cu efect de seră, se formează indirect în cursul unor reacții complexe cu alți poluanți din atmosferă. Producerea ozonului este strâns legată de emisiile de $NO_x$, dar depinde și de CO, $CH_4$ și alte hidrocarburi [7, 8].

Dacă se au în vedere ratele actuale de emisie a unor gaze ca $CH_4$, $NO_x$, CFC și ozonul, care au potențial de efect de seră, deci de încălzire a atmosferei mai mare decât al $CO_2$, omenirea este amenințată cu o catastrofă ecologică. Scenariile întocmite prognozează că din cauza încălzirii planetei noastre, creșterea temperaturii cu 3°C până în 2050, ar duce la ridicarea nivelului mărilor și oceanelor, ca urmare a topirii calotelor de gheață de la cei doi poli cu 50-100 cm. În secolul următor această creștere a nivelului apelor ar putea atinge peste 2 m în regiunile sudice și va provoca inundarea regiunilor mai joase cu apă sărată, ducând la un exod al populației din unele zone fertile cultivate mai ales cu orez. După unele modele climatice sofisticate se va putea ajunge la o dublare a concentrației inițiale de echilibru a $CO_2$, ducând la o creștere medie a temperaturii la suprafața planetei cu 1,5-4,5°C. În prezent, temperaturile medii globale sunt cu 0,6°C mai mari decât cu 100 de ani în urmă, iar nivelul oceanelor a crescut, în aceeași perioadă, cu 10-20 cm [2,6].

Prevenirea încălzirii în continuare a pământului reprezintă una dintre încercările cele mai dramatice prin care trece omenirea și se solicită un efort la nivel planetar, propunându-se trei direcții referitoare la : reducerea emisiei globale a $CO_2$ prin folosirea rațională a combustibililor fosili, reîmpădurirea și dezvoltarea unor forme alternative de energie împreună cu conservarea energiei printr-o mai mare eficiență a utilizării ei.

Pericolul emisiilor de $CO_2$ a fost subiectul conferinței de la Toronto-Canada,"Atmosfera în schimbare", care s-a axat pe problema reducerii acestui gaz cu 20% până în 2005, iar în țările industrializate chiar cu 30%, pentru a face față presiunilor din țările în curs de dezvoltare[2].

În 1992, la reuniunea de la Rio de Janeiro, unde au participat peste 100 șefi de stat, s-a pus problema pericolului pe care îl reprezintă încălzirea suprafeței pământului[8].

În Japonia, RITE (Research Institute of Innovative Technology for the Earth, institut înființat în 1990), și-a propus un program ambițios până în 2100, numit "The New Earth 21" (Action Program for the Twenty First Century), care are ca scop, printre altele, fixarea $CO_2$ pe cale biologică și pe cale chimică. Primul concept se bazează pe separarea și/sau ingineria convenabilă a unor microorganisme fotosintetice, cum sunt algele, care, cultivate la scară mare, să fie capabile să transforme, cu randament maxim, $CO_2$ în compuși organici utili. În cel de-al doilea concept, se preconizează separarea pe scară mare a $CO_2$ din efluenții gazoși cu ajutorul membranelor și convertirea catalitică a acestora la substanțe chimice utile, de exemplu, prin combinarea cu hidrogen la metanol.

Cu tehnologiile actuale sinteza metanolului din $CO_2$ și $H_2$ are loc la presiunea de 10 MPa în prezența unui catalizator ternar pe bază de Cu-Zn-Al. Hidrogenul, după programul RITE, ca resursă curată de energie și materie primă pentru industria chimică, urmează a se produce la scară industrială pe cale microbiologică, deci biocatalitic [9].

Propuneri pentru utilizarea $CO_2$, după separarea de alți compuși nedoriți, ar fi pentru unele sinteze de produse chimice de mare tonaj ca, de exemplu, carbonatul de sodiu după procedeul Solvay [10], aldehide și oxoalcooli superiori cu ajutorul catalizatorilor complecși pe bază de carbonili de rodiu la presiuni joase.

Promițătoare se anunță și gazeificarea cărbunilor cu $CO_2$, în prezență de catalizatori pe bază de carbonat de potasiu, de nichel sau oxid de calciu pe suport [11].

Distrugerea stratului de ozon datorită poluării, în special cu unii compuși halogenați, constituie un semnal de alarmă pentru întreaga omenire prin consecințele grave pe care le provoacă.

Încă din 1974 s-a presupus că CFC 11 și CFC 12, cunoscuți sub numele generic de freoni, au o influență negativă asupra echilibrului natural al ozonului din atmosferă. În 1985, trei cercetători ai misiunii științifice britanice din Antarctica au publicat rezultatele măsurării cantității de ozon aflate deasupra acestei regiuni între 1959 și 1984. Măsurătorile efecuate au arătat o micșorare netă a cantității de ozon între 1957-1973 și 1980-1984. După cum au arătat specialiștii de la NASA, rarefierea ozonului are loc nu numai în regiunile polare. Mai mult, peste 100 de cercetători din șapte țări au analizat timp de 16 luni, de pe pământ și cu ajutorul sateliților, stratul de ozon atmosferic. Concluzia a fost că din 1967 și până în 1986, concentrația ozonului a scăzut cu 1,7-3% deasupra zonei intens populate din emisfera nordică care cuprinde SUA și Europa. În timpul iernii pierderile erau mai ridicate, de la 2,6-6%, în timp ce înaintea estimărilor era de 1% [6,12].

Se cunoaște că ozonul are proprietatea fundamentală de a absorbi razele ultraviolete emise de soare. Cu fiecare procent de descreștere a cantității de ozon în atmosferă, crește cu 2 % cantitatea de raze ultraviolete, care ating suprafața pământului. Ozonul este important deoarece constituie o barieră naturală care apără această suprafață împotriva radiațiilor solare cu lungimi de undă inferioare cifrei de 2000 Å și împiedică pătrunderea razelor ultraviolete care sunt dăunătoare, deoarece provoacă cancer al pielii sau cataracte. S-a calculat că la o creștere cu 1 % a radiațiilor ultraviolete, datorită micșorării stratului de ozon, incidența tumorilor epidermei crește cu 5%. La acestea se mai adaugă melanoamele care sunt tumori speciale ale pielii, mult mai grave, ce generează metastaze.

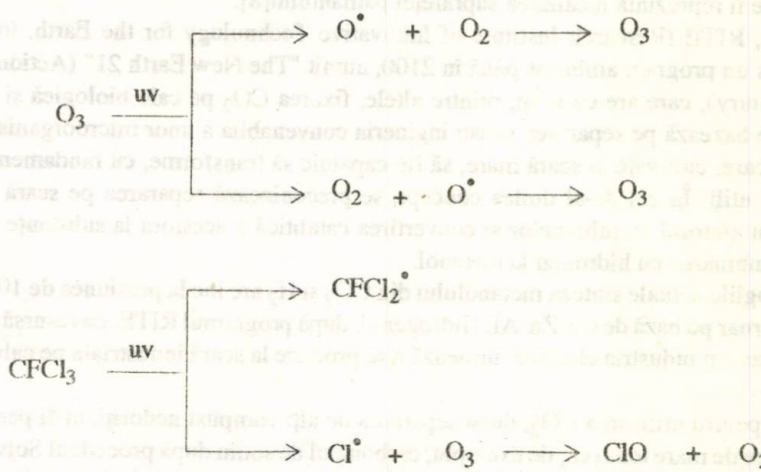
Totodată, reducerea stratului de ozon duce la perturbarea ecosistemelor marine, a vieții plantelor și a agriculturii. De asemenea, la nivelul solului s-ar mări incidența de formare a smogului fotochimic, care ar avea influențe nefaste asupra aerului de respirat din zonele urbane.

După unele scenarii, dacă nu se iau măsuri drastice de protejare a stratului de ozon, în anul 2030 cantitatea de ozon se va diminua cu 6%, ceea ce va duce, inevitabil, la creșterea cazurilor de cancer al pielii, altele decât melanoamele (între 12-36%), cât și creșterea mortalității din cauza melanomatozei (între 9-18 %).

Robert Watson de la NASA apreciază că, pentru refacerea găurilor din ozonul de poli, ar fi nevoie de un secol.

După cum s-a arătat, în primul rând, au fost incriminate de distrugerea stratului de ozon CFC-urile. Acestea sunt stabile din punct de vedere chimic, încât tranzitează nestingherite prin partea inferioară și de mijloc a atmosferei (troposfera și stratosfera inferioară) și sub acțiunea razelor ultraviolete ale soarelui, suferă o fotoliză cu punerea în libertate a radicalilor de clor. Aceștia reacționează cu ozonul, cu formare de oxigen. Reacția se repetă de mai multe ori, astfel că ozonul este distrus într-un ritm rapid, mult mai mare decât viteza de formare și duce la distrugerea acestuia. Fenomenul are loc, mai ales, atunci când norii stratosferici formați în timpul iernii polare, lungi și întunecoase, convertesc moleculele de clor inactive în forme active. Numai atunci lumina solară poate activa clorul, care este responsabil de distrugerea stratului de ozon.

Reacțiile care au loc sunt :



$$CFCl_2^{\bullet} + O_3 \longrightarrow CFCl^{\bullet} + ClO + O_2$$

$$ClO \xrightarrow{uv} Cl^{\bullet} + O^{\bullet}$$

$$O^{\bullet} + O^{\bullet} \xrightarrow{uv} O_2 \quad \text{etc.}$$

S-a constatat că nu numai CFC contribuie la diminuarea stratului de ozon dar chiar și îngrășămintele cu azot și oxizii de azot emiși de avioanele supersonice.

Problema protecției stratului de ozon a făcut obiectul a numeroase întruniri internaționale. Astfel, la 22 martie 1985, s-a semnat la Viena, Convenția pentru protecția stratului de ozon. Protocolul de la 16 septembrie 1987 de la Montreal, care a intrat în vigoare la 1 ianuarie 1989, constituia primul angajament asupra protecției stratului de ozon. Cu ocazia Conferinței de la Londra, "Salvați stratul de ozon" din 5-7 martie 1989, Protocolul de la Montreal a fost semnat de 123 țări industrializate sau în curs de dezvoltare. Prin tratatul de la Montreal, se prevede reducerea cu 50% a fabricării CFC până în 1989.

Până la eliminarea completă a CFC s-au propus, ca soluții alternative, înlocuirea cu HCFC (hidrocarburi halogenate parțial cu conținut de hidrogen) ca HCFC 22, HCFC 124, HCFC 125, HCFC 132 b, HCFC 134 a etc. care se obțin prin reacții de substituție succesivă a clorului din pentacloroetan cu HF în prezență de catalizatori, cel mai obișnuit cu $SbF_5$ sau prin reacții de adiție pornind de la tricloroetenă sau de la percloroetenă.

HFC 134 a (1,1,1,2 - tetrafluoroetanul) cu aplicații în frigotehnie, înlocuitor al CFC 12, se obține prin hidrofluorurarea tricloroetenei în prezență de catalizator pentfluorura de stibiu sau mai nou, prin hidrodeclorurarea CFC 114 (1,1,1,2-tetrafluoro-2,2-dicloroetanul) în prezență de paladiu pe suport de cărbune activ [13].

$$CF_3—CCl_2F + H_2 \longrightarrow CH_2F—CF_3 + 2\,HCl$$

CFC 114 a HCF 134 a

Tehnologiile pentru obținerea produșilor de mai sus sunt cercetate de Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice-Mediaș.

Ca înlocuitor alternativ al CFC 11 și CFC 12 se utilizează și dimetileterul, care se obține, cel mai convenabil, prin conversia metanolului în prezență de catalizator zeolitic ZSM-5. Procedeul, după această metodă, a fost cercetat de ZECASIN S.A.

Un mare pericol pentru mediu îl reprezintă ploile acide, care se manifestă prin depunerile de acizi din atmosferă pe suprafața solului, atât în stare lichidă cât și solidă în perioadele de vreme uscată. Principalii poluanți din ploile acide sunt dioxidul de sulf și oxizii de azot dar și hidrocarburile. Dioxidul de sulf rezultă din arderea cărbunilor și a combustibililor lichizi proveniți din petroluri sulfuroase în centrale termoelectrice, de la prăjirea sulfurilor metalice la oxizi în metalurgia neferoasă și din alte activități industriale. De exemplu, o centrală termoelectrică alimentată cu petrol, degajă în atmosferă o cantitate de 14,8 t $SO_2$/h [12]. Oxizii emiși în atmosferă contribuie cu aproximativ 30% la aciditatea ploilor și sunt, alături de hidrocarburi, responsabili pentru poluarea fotooxidantă foarte periculoasă pentru mediu.

În cea mai mare parte a țărilor industrializate, $NO_x$ sunt emiși în proporție de 50% de surse mobile (transport) și 50% de surse fixe, din care producere de energie circa 93% și procese industriale - sub 5% [14].

Sub acțiunea umidității și a altor factori, $SO_2$, $NO_x$ și hidrocarburile volatile, se transformă în acid sulfuric, acid azotic și alte substanțe, care cad pe pământ, uneori la sute de kilometri de zonele de formare, ajungându-se la ceea ce se cheamă "poluare transfrontieră".

Ploile acide sunt suspectate că au efecte grave asupra sănătății. Dioxidul de sulf se poate transforma în particule fine de sulfați care se amestecă cu apa din aer, se lichefiază și, sub formă de aerosoli, pătrund în cele mai delicate țesuturi ale plămânilor, antrenând cu ele atât metalele toxice cât și gaze. Depunerile acide afectează sănătatea oamenilor și indirect. Ele fac ca unele metale ca: Al, Cd, Hg și Pb, foarte periculoase pentru sănătate, să devină mai solubile ca de obicei. Astfel, aceste metale se pot sedimenta în râuri, ape freatice, lacuri, bazine etc., contaminând resursele de apă potabilă și fauna acvatică. Pe de altă

parte, apele acide dizolvă metalele toxice din compoziția țevilor și conductelor, otrăvind apa de băut.

De asemenea, se poate presupune că $SO_2$ produce și un efect de răcire în unele regiuni, în timpul formării aerosolilor de sulfat [2].

În 1982 s-a constatat, în Germania, fenomenul numit Waldsterben (moartea pădurilor), când a fost afectată celebra Pădure Neagră, dar și alte zone în proporție de 8%. Această cifră a crescut la 34% în 1983, ca să atingă 50% în 1988.

Majoritatea specialiștilor sunt de părere că această "moarte a pădurilor" se datorează unui amestec complex de poluanți, care include depozitarea acidă, ozonul și metalele grele [6].

Depunerile sub formă solidă , care au cuprins o arie mai mică de răspândire, constau din adsorbția $SO_2$ și $NO_x$ pe pulberile de praf din atmosferă, cu conținut de metale catalitic active (Fe,Mn), sau din depunerea direct pe frunzele plantelor, care devin acide în contact cu umiditatea atmosferică și duc la distrugerea plantelor[5]. În acest caz, cauza principală o reprezintă, în special $SO_2$ [15].

Acidificarea reprezintă un pericol foarte mare pentru viitorul planetei și, mai ales, pentru Europa, unde procesul pare ireversibil. Din acest motiv, în luna octombrie 1985, s-a ținut un colocviu internațional la Helsinki, sub egida ONU, care a ajuns la concluzia că, în Europa, ploile acide poluează 50% din râurile și lacurile continentului [12]. În protocolul semnat de cele 21 de state participante la această reuniune, s-a convenit ca până în 1993, să se reducă emanațiile sulfuroase cu 30%. Până în 1986, un număr de 10 țări au atins sau chiar au depășit această reducere, iar patru țări au redus chiar cu 70% [6].

Pentru desulfurarea gazelor reziduale de coș (fumului) din centralele termoelectrice, s-au propus mai multe metode catalitice. Printre acestea se numără tehnologiile FGD (Flugas Desulfurisation Technology), dintre care cea mai răspândită este Band-Aid (Salzgitter), bazată pe o chemosorbție catalizată, ce permite eliminarea $SO_2$ în proporție de 90-95%, sub formă de $SO_2$ concentrat sau sulf elementar[16]. Un alt procedeu catalitic este WSA-2 (Wet gas Sulphuric Acid) (Haldor Topsoe), care constă în următoarele reacții [16]:

$$SO_3 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\sim 400^0C} SO_3 + 1000\ kj/mol$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 101\ kj/mol$$

În același scop s-a studiat procesul de combinare a oxizilor de sulf cu oxizi de metale, urmată de descompunerea termică a sulfaților la oxizi. S-au cercetat oxizii de : Ce, Co, Cr, Cu, Fe . Cele mai bune rezultate s-au obținut cu catalizatori conținând un amestec de oxizi de Al, Cu și Fe și cu catalizator pe bază de oxizi de Cu, Cd(sau Mn), Al și Fe[17]. De asemenea, $SO_2$ poate reacționa cu calcarul natural cu care formează un amestec de sulfit, sulfat și carbonat de calciu. Pentru intensificarea procesului s-a stabilit că sulfatul de mangan este un catalizator puternic al reacției de oxidare a suspensiei de sulfit de calciu[18]. Dioxidul de sulf se mai poate reține și prin absorbția pe dioxid de mangan la 150-300° [19]. S-a mai propus și un catalizator cu mangan, care folosește nămolul roșu (de la obținerea aluminei prin procedeul Bayer) [20].

Pentru depoluarea emisiilor gazoase din metalurgia neferoasă cu conținut de $SO_2$ pentru oxidarea la $SO_3$, s-au propus catalizatori zeolitici de tip V-K-ZSM-5 și V-K-zeolit Y [21].

Un grup de tehnici se referă la adsorbția combinată a $SO_2$ și $NO_x$ din gazele reziduale pe catalizatori pe bază de Cu/$\gamma$ $Al_2O_3$ denumit $DeSO_x/DeNO_x$. După [22] s-au făcut cercetări pentru îndepărtarea NO cu $NH_3$ în prezență de $SO_2/O_2$ pe catalizator de $Cu/Al_2O_3$. Se citează că, cuprul cu suport de $Al_2O_3$ - $TiO_2$ și zeoliții cu cupru [23] prezintă o activitate catalitică asupra eliminării NO cu $NH_3$, dar sunt puține date în legătură cu comportarea acestor sisteme în reacția $DeNO_x$ cu $SO_x$, ceea ce reprezintă un aspect critic pentru dezvoltarea unui procedeu combinat pentru îndepărtarea simultană a $SO_2$ și $NO_x$ din gazele de ardere ale combustibililor fosili. Cărbunele/cocsul activat poate fi un catalizator eficace pentru conversia $SO_2$ și $NO_x$. În acest ecop se poate utiliza un cărbune impregnat cu ioni de vanadiu, pe care are loc adsorbția $SO_2$, iar $NO_x$ se reduce cu $NH_3$[24]. Într-un sistem catalitic cu cocs [24] NO se oxidează la $NO_2$, care reacționează cu NO și formează $N_2O_3$ și apa trece în acid azotos. Ultimul produs reacționează cu sulfatul de amoniu, cu formare de azot elementar, acid sulfuric și apă, conform reacțiilor:

$$NO + O \longrightarrow NO_2$$

$$NO_2 + NO \longrightarrow N_2O_3$$

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2$$

$$2\,HNO_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2\,N_2 + H_2SO_4 + H_2O$$

După alți autori [26], pentru reducerea simultană a $SO_2$ și $NO_x$ în prezență de cărbune activ, într-o primă etapă, se reduce $NO_x$ cu $NH_3$ la 90-190°C, după care are loc adsorbția $SO_2$. Procedeul se poate aplica și pentru eliminarea $NO_x$ din gazele reziduale de la motoare și echipamente încălzite cu gaze. S-a făcut și un studiu pentru modelarea desorbției termice și a regenerării cărbunelui activ utilizat în procedeul BF-Uhde-Mitsui la temperatura de 90-190°C [27]. Degussa A.G. folosește o combinație de catalizatori pentru reducerea $NO_x$ și pentru oxidarea $SO_2$ la $SO_3$, care se convertește în acid sulfuric [28], conform reacțiilor:

$$NO_x + NH_3 \xrightarrow{\text{zeolit}} N_2 + H_2O$$

După reducerea $NO_x$:

$$SO_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow SO_3$$

Asemănătoare sunt și procedeele Lurgi, în care au loc: reducerea catalitică la azot elementar a $NO_x$ cu $NH_3$ la 450°C și oxidarea $SO_2$ la $SO_3$ și procedeul Haldor Topsoe [29,30]. Eliminarea $SO_2$ și $NO_x$ se poate face și cu un agent de chelatizare cu un metal [31].

Oxizii de azot din gazele reziduale se pot reduce prin procedeele selective (Selective Catalytic Reduction - SCR).

Procedeele constau în reducerea $NO_x$ în prezența unui catalizator generic $DeNO_x$ și se pot împărți în :

a. Procedee catalitice selective cu amoniac ca agent de tratare a $NO_x$. Se preferă amoniacul în locul metanului, pe de o parte, deoarece hidrogenul din amoniac reacționează cu oxigenul din $NO_x$ la temperaturi mai reduse decât hidrogenul din metan, iar pe de altă parte se evită riscul unei poluări secundare din cauza formării de CO sau hidrocarburi nearse. Totodată, reducerea cu $NH_3$ a $NO_x$ din emanații este selectivă și are loc în proporție de 80-90%, iar catalizatorii utilizați sunt mai ieftini decât în cazul metanului.

Reacția, care are loc la utilizarea amoniacului, este:

$$4\,NO + 4NH_3 + O_2 = 4\,N_2 + 6\,H_2O$$

După [32], gazul rezidual cu $NO_x$ amestecat cu agentul de reducere se trece pe stratul de catalizator la 50-150°C. S-au propus drept catalizatori tetra-4-terț-butilftalocianina de cobalt sau dioctildecil-sulfanoil-ftalocianina de cupru pe suport de alumină granulată [33]. După un procedeu recent [34], se folosește un sistem catalitic eterogen în care componentele fluide reactante sunt distruse pe componență solidă, care participă la reacție fără să-și modifice structura. Noutatea procedeului constă în realizarea mai multor variante ale unui sistem catalitic solid, permeabil, care să poată fi penetrat de cel puțin un reactant fluid din interior spre exterior, iar celălalt reactant fluid să-l penetreze din exterior spre interior. Catalizatorul se poate prezenta sub forma unor mănunchiuri de tuburi închise la un capăt, sub formă de plăci paralele sau ca o structură cu caneluri. Se pot folosi catalizatori pe bază de Pt, Rh, Ru, Pd dar și de : Fe, Co, Ni, V, Cr, Cu, Mo, W [35,36[], oxizi metalici pe suport ceramic, site moleculare sau alumină la temperatura de 280-480°C [37], $Pt/Al_2O_3$ [38], sulfat de cupru și sulfat de fier [18], $CuO-Al_2O_3-TiO_2$[39], $V_2O_5/Al_2O_3$ și $Fe_2O_3/Cr_2O_3$ [40], catalizatori superacizi $SO_4^{-2}/TiO_2$ [41], $V_2O_5$ - $TiO_2$, $WO_3-TiO_2$, $W_2O_5-WO_3-TiO_2$ [42,43], $V-TiO_2-aAl_2O_3$ [44].

Pentru reducerea $NO_x$ s-a studiat sistemul catalitic Cu-Y zeolit cu cationi de Na, K și $NH_4$ [45].

Catalizatorii comerciali pentru reducerea $NO_x$ cu $NH_3$ sunt pe bază de $V_2O_5$ activ la 180-400°C, $V_2O_5/aAl_2O_3$ [35], $V_2O_5-SiO_2-TiO_2$ [45], $V_2O_5-TiO_2$ activ între 250-350°C.

Adiția de $SO_2$ a dus la reducerea catalitică a ultimului catalizator [48-50].

Procedeele de reducere selectivă a $NO_x$ cu $NH_3$ se aplică industrial de Rhône-Poulenc, Engelhard Corp., Research-Cotrell Co. și Shell [29].

b.Procedee catalitice selective cu metan sau hidrocarburi ca agenți de tratare a $NO_x$ . $NO_x$ proveniți de la arderea combustibililor care conțin azot legat chimic, cât și din azotul prezent în aerul de oxidare a acestora, sunt un amestec, mai ales, de NO și $NO_2$. În aceste procedee s-a pus la punct îndepărtarea NO cu metan conform reacțiilor:

$$2\,NO + CH_4 + O_2 = N_2 + 2\,H_2O + CO_2$$

$$CH_4 + O_2 = H_2O + CO_2$$

Pentru aceste reacţii se cunosc catalizatori zeolitici trataţi cu metale de tranziţie ca : Cu, Cr, Ni, Fe şi Mn [51]. Eficienţi s-au a fi Cu-ZSM-5, Cr-ZSM-5, Co-Y, dar cel mai eficient este Co-ZSM-5.În literatură se descrie un procedeu de tratare a NO cu amoniac în doă etape [52]. În prima etapă se foloseşte un catalizator de $Pd/Al_2O_3$ la 700-750°C, când are loc reducerea $NO_x$ cu metan la azot elementar. În treapta a doua, se trece gazul la 740-770°C peste catalizatorul de $Ni/Al_2O_3$ (GIAP 3) pentru conversia metanului [53]. Reducerea $NO_x$ poate avea loc şi într-o singură treaptă în prezenţa unui catalizator de Al-Pd sau zeolit ZSM-5 cu raport molar $SiO/Al_2O_3$ □ 20:1 activat cu Ca, Sr, Ba [54].

NO se poate reduce cu hidrocarburi în prezenţă de catalizatori $Pt/Al_2O_3$ [55], Cu-ZSM-5 [56,57], metale din grupa platinei [54], Cu-=ZSM-5 sub formă de monolit cu etenă sau propenă în condiţii blânde[58].

c. Procedee catalitice selective cu CO ca agent de tratare a $NO_x$. Se utilizează catalizatori $DeNO_x$ pe suport de cărbune care reduce $NO_x$ din orice proces de ardere şi, deci, în prezenţa oricărui agent de tratare a $NO_x$. Procedeul se utilizează, mai ales, în cazul gazelor de ardere ce conţin $NO_x$ provenite de la instalaţiile de cracare catalitică în strat fluidizat, mai precis din treapta de la regenerarea catalizatorului de cracare, unde CO generat are şi rolul de reducere a $NO_x$.

$$CO + NO = CO_2 + 1/2\ N_2$$

Catalizatorii DeNOx sunt pe bază de oxizi de La şi Y, Ce, Sn, Pb, Sb, precum şi compuşii cu Zn, care promotează eficient reducerea catalitică a NO cu CO. Activitate optimă au oxizii şi compuşii cu Bi[59], iar rodiul este cel mai eficient metal de tranziţie care catalizează reacţia de mai sus [60]. Alţi catalizatori studiaţi sunt pe bază de Pd/semiconductori de tip n, $Cu/TiO_2$ [61], $Cu^+/ZSM-5$, $Co^+/SiO_2$, [62], Pt-Rh/ $Al_2O_3$ [63].

d. Procedee selective combinate necatalitice/catalitice (Catalytic Nonselective Catalytic Reaction/ Selective Noncatalytic Reduction SNCR/SCR) de reducere a $NO_x$. După aceste procedee eliminarea $NO_x$ are loc în două trepte. În prima treaptă se amestecă efluentul rezultat de la arderea combustibililor cu conţinut de azot cu amoniac. În a doua treaptă, efluentul din prima treaptă este condus peste un catalizator care descompune $NH_3$ la hidrogen ce reduce $NO_x$ [64]. După [65] în prima treaptă catalitică se poate asigura şi descompunerea CO nedorit cu catalizatori de oxizi metalici de V,W, Ti, Fe, Cu, Mn, Cr, metale nobile ca Pt, Pd, Ru şi Ir sau amestecul acestora pe un suport metalic sau zeolit. Când efluentul conţine şi CO, acesta poate fi descompus în stratul de catalizatori care conţine oxizi de metale ca: Co, Mo, Cr, Mn, Cu, Ag, Fe, Ni şi V sau metale nobile din grupa platinei ca Pt, Pd, Rh, Ir sau amestecuri ale acestora pe un suport de oxizi de aluminiu şi/sau de siliciu ,ceramic sau zeolit.

e. Variante hibride ale procedeelor de reducere catalitică selectivă cu reducerea selectivă hibridă, care combină reducerea selectivă necatalitică cu reducerea catalitică selectivă. Exxon Corporation [66] a elaborat un procedeu selectiv hibrid de reducere (SHR-Selectiv Hybrid Reduction) a $NO_x$ în două trepte care se poate aplica şi pentru purificarea oricăror gaze reziduale de orice provenienţă. Metoda utilizată combină cele două procedee de mai sus şi operează într-o manieră strict controlată, neutilizată în mod normal, în cazul celor două procedee separate, ceea ce conferă un efect sinergetic al controlului de $NO_x$ din emisii. În prima treaptă de reducere selectivă necatalitică are loc eliminarea NO prin dispersarea fazei omogene de $NH_3$ sau compuşi de amoniu pentru transformarea $NO_2$ în $N_2$ şi $H_2O$ la 700-1100°C. Treapta de reducere catalitică selectivă reduce NO şi $NO_2$ la $N_2$ şi $H_2O$ prin conducerea gazelor de ardere cu conţinut de $NH_3$ peste un catalizator de $V_2O_5$ sau compuşi de platină.

Pentru eliminarea $NO_x$ în amestec cu alte gaze sau ca atare, s-au propus şi alte tehnici. Astfel, amestecul de NO şi $H_2S$ se neutralizează cu catalizatori omogeni heteropoliamionici conţinând fier (HPA) în osmoză reversă cu ajutorul membranelor conform reacţiei [67];

$$NO + 2O_2 + H_2S \xrightarrow{HPA} 2HNO_3 + S$$

S-a constatat că pulberile ultradispersate de Fe şi Co sunt catalizatori pentru oxidarea CO, reducerea $NO_x$ cu CO şi neutralizarea simultană a hidrocarburilor [68]. Pentru neutralizarea amestecurilor de gaze de eşapare de la motoarele cu ardere internă, care conţin $NO_x$, $CO_2$, $H_2O$ şi hidrocarburi nearse, activ; s-au dovedit catalizatorii de Pd/suport [69], buretele de Pd [70], Cu-ZSM-5 [71], Cu-ZSM cu descompunerea $NO_x$ în mediu de heliu [72]. Literatura mai citează descompunerea fotocatalitică a NO cu catalizator Cu-ZSM-5 [73,74] şi fotodescompunerea $N_2O$ peste catalizatori semiconductori ca ZnO [75,76] şi TiO, sau Cu-ZSM-5 [77].

*Eliminarea catalitică a hidrogenului sulfurat.*

Dintre metodele uzuale de eliminare a hidrogenului sulfurat, cel mai cunoscut este procedeul Claus. La recuperarea sulfului prin acest procedeu hidrogenul din hidrogenul sulfurat se pierde sub formă de apă. Într-un procedeu mai nou, se propune descompunerea hidrogenului sulfurat în sulf şi hidrogen. Prin reacţia hidrogenului sulfurat cu terţ-butil-antrachinona se formează hidrochinona corespunzătoare şi sulf. Hidrochinona este dehidrogenată catalitic formând antrachinonă şi hidrogen. Reacţia se desfăşoară într-un solvent polar (N-2-metil-3-pirolidonă) care are o mare selectivitate de absorbţie a $H_2S$ faţă de CO [79]. După Limited-Canada, hidrogenul sulfurat este eliminat gazos prin oxidare catalitică la sulf elementar folosind chelaţi de Fe $(OH)_3$, ion feric EDTA şi un catalizator pe baza unei sări de sodiu. Tot pe bază de catalizator de chelat de fier este şi procedeul Lo-Cat II (ARI). Se elimină $H_2S$ în propoziţie de 99% [80]. În procedeul MODOP (Mobil Oil AG) compuşii cu sulf se convertesc în $H_2S$, care se oxidează în fază gazoasa pe un catalizator de $TiO_2$ (Rhône-Poulenc) la sulf elementar [81]. Sulfurile solubile în apă se pot neutraliza cu membrane reverse în prezenţa sării de sodiu a tetra (sulfoftalocianinei de cobalt) (Na-TSPC) [67], după ecuaţia:

$$S^{2+} + O_2 \xrightarrow{\text{Na - TSPC}} (S,\ SO_3^{2-},\ SO_4^{2-},\ S_2O_3^{2+}) + H_2O$$

Procedeul Sulferox al firmei Dow se bazează pe un proces redox al unei sări de fier în care $H_2S$ este convertit la sulf elementar.

*Procedee microbiologice de înlăturare a poluanţilor.*

Desulfurarea gazelor de ardere se poate face cu ajutorul unor bacterii, deci biocatalitic, care sunt utilizate pentru tratarea apelor din mine care au fost descoperite în 1947 (procedeul BIO-SR) [82].

Denitrificarea gazelor reziduale cu $NO_x$ cu bacterii aerobe la azot elementar are loc cu ajutorul unui amestec lichid care conţine bacterii Pseudomonoasstuteri sau Micrococcus denitrificans.

**Bibliografie**


1.COCIAŞU,C.-A. şi COROBEA,M., Rev.Chim. (Bucureşti), **43**, nr.1-2, 1992, p.20
2. KING,A. şi SCHNEIDER,B., Prima revoluţie globală(traducere), Ed.Tehnică, Bucureşti, 1993
3.BONNEFOUS,E., Omul sau natura? (traducere), Ed.Politică, Bucureşti, 1976
4. *** Chimie Actualités, 378, 17 iun. 1991, p.3
5.POP,G. şi COCIAŞU,C., Impactul cataliză-ecologie, Al III-lea Simpozion de cataliză, Bucureşti, 7-8 oct. 1993
6. BRAUN,L.R., Problemele globale ale omenirii(traducere)Ed.Tehnică, Bucureşti, 1992
7. *** International Conference on Coal. The Environment and Development. Tehnologies to Reduce Greenhouse Gas Emission, Sydney - Australia, 18-21, 1991
8. *** L'Expansion, 21 mai/31 iunie 1992
9. *** Prospecte RITE - Research Institute of Innovative - Technology for the Eath
10. COCIAŞU,C.-A., Aspecte economice ale evoluţiei sodei calcinate în anii '90. Studiu de conjunctură, sept. 1991
11. LAHAYE,J. şi EHRBURGER,P., (editori), Fundamental:Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, Ed.Kluwer Academic Publishers, Dodrescht/Boston/London, 1991, p.221,235,409, 533
12. PRETI,L., Planeta Terra în pericol(traducere)Ed.Tehnică, Bucureşti, 1991
13. BOYES,E.D., COULSTON,D.R., DIEBOLD, M.P., GAI,P.L., JONES,G.A., KELLNER,C.S., LERORE,J.J., MAUZER,L., E. şi RAO, V.N.M., Europa, Cat. 1, Montpellier, 12-17 sept. 1993, Book of Abstracts 2, p.642
14. *** Information Chimie., nr.334, 1991/1992, p.162
15. *** Raport of the Seminar - Al 5-lea Seminar referitor la tehnologia de control a emisiilor poluante pentru surse staţionare, Germania, iulie 1991
16. *** Prospecte Haldor Topsoe
17. GHEORGHINI,M., ANDREUSSI,P., BARTOLOZZI,N. şi TARTARELLI, R., Chim. Ind. (Milano), **59**, nr.8, 1977, p.545
18. *** Rev,Chim.(Bucureşti), **28**, nr.10, 1977, p.1007
19. GOVOROV,V.V., TOROŞCENIKOV, N.S., JUKOVA,A.A., MUSKOVA,G.G. şi KONIAHINA,L.V., J.Pricl. Him., **50**, nr.5, 1977, p.990
20. PODHORÁNYI,G.Y. şi TOK´ACS,P., Magy. Kemo Lapja, **41**, nr.5, 1986, p.179
21. PÂRVULESCU,V., ESZTER,M., ŢIU,F., ŞEICARU,O.L., GHORGHE,G. şi RUSSU,R., Al III-lea Simpozion de Cataliză, Bucureşti, 7-8 oct. 1993
22.CENTI,G.,PASSARINI,N., PERATHONER,S., RIVA,A. şi STELLA,G., Ind. Eng. Chem.Res. **31**, nr.8, 1992, p.1963
23. CENTI,G., PASSARINI,N., PERTHONER,S. şi RIVA,A., Ind.Eng.Chem.Res.,**31**, nr.8, 1992, p.1947 şi 1956
24. NESHIJIMA,A., JURITA,M., KIYOWUMI,Y., KABAYASHI,R., HAGIWARA,H., NENO,A., SATO,T. şi TODO,N., Bull.Chem. Soc.Jpn. **53**, nr.11,1989, p.3356
25. *** Brevet DE 3915, 415, 1990
26. RICHTER,E., SCHIMIDT,N.-J. şi SCHECKER,H.-G., Chem. Eng. Technol., **12**, nr.5, 1990, p.332

27. RICHTER,E., Chem. Eng.Technol., **13**, nr.2, 1990, p.1002
28. *** Sulphur,nr.191,187, p.40
29. *** Hydroc. Process, nr.8, 1993, p.69
30. *** Sulphur, nr.215, 1991, p.36
31. *** Brevet US, 4.957.716, 1990
32. *** Brevet SU,1.611.410., 1990
33.*** Brevet DE,3935 400, 1990
34. *** Brevet DE 3926 143, 1990
35. *** Nitrogen, nr. 171, 1988, p.25
36.***Rev.Chim. (Bucureşti), **31**, nr.6, 1980, p.601
37. *** Nitrogen, nr.165, 1987, p.32
38. SALIMOSI,Tr. şi SARKANY,J., Magy.Kem. Folydirat, **83**, nr.10, 1977, p.462
39. *** Rev.Chim.(Bucuresti), **30**, nr.5, 1979, p.491
40. *** Nitrogen, nr.131, 1981, p.44
41. CHEN,P.J. şi YANG,R.T., J.Catal., **139**, 1993, p.227
42. RAMIS,G.,BUSCA,G., LORENZELLI,V. şi BREGANI,F., Europa Cat-1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
43. SVACHULA,J.,ALEMANY,J.L., FERLAZZO,N., FORZATTI,P., TRONCONI,E. şi BREGANI,F., Europa-Cat 1, Montpellier,12-17 sept. 1993
44. KENNEDY,M., RIETMANN,J., FRANSEN,T., van OMMEN,J.G. şi ROSS, J.R.H., Europa-Catl 1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
45. TRETJAK,S. şi DESCAT, G., Europa-Cat 1, Montpellier,12-17 sept. 1993
46. BRAUDIN, J. şi OBENBRAND,J., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
47. BOSH, H. şi JANSEN,F., Cat. Today 2, 1988, p.309
48. CHEN,J.P.YANG,R.T., BUZANOVSKI,M.A. şi CICHANOWICZ,J.E., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1990, p.1431
49. CHEN,J.P.YANG,R.T., Appl. Catal., **80**, 1992, p.135
50. CHEN,J.P.YANG,R.T., J.Cat., **125**, 1990, p.411
51. *** Chem. and Eng. News, nr.12, 1993, p.34
52. *** Brevet S.U., 1590.18, 1990
53. *** Brevet S.U., 1544698, 1989
54. GUO,Q., BOWKER,Y., LI,M. şi JOYNER, Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
55. DENICHELI,MC., HOANG,L.C., MENEZO, J.C.,BARBIER,J. şi CARLIER, M.P., EUROPA-1, Montpellier 12-17 sept. 1993
56. SHELEF,M., Europa Cat-1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
57. BURCH,R., MILLINGTON,P.J. şi WALKER,A.P., Europa-Cat 1, Montpellier 12-17 sept. 1993
58. *** Brevet CHO, B.K., J. Catal. **142**, nr.2, 1993, p.418
59.*** Brevet U.S.,4.981.668, 1988
60. *** Brevet Eur.Pat.,445.816, 1991
61. BOCUZZI,F. şi GUGLIELMINOTTI, Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept. 1993
62. ANPO,M., SHIOGA,Y., YAMASHITA,H.L., GIAMELLO,E. şi CHE,M., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept 1993
63. HAARIO,H., HARKONEN,M., LUOMA,M., SALMI,T., MANNILA,P. şi SOHLO,J., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept 1993
64. *** Brevet U.S.U.S., 4978.514., 1989
65. *** Brevet U.S.U.S., 3021, 144, 1979
66. *** Brevet U.S.U.S., 4981.666, 1988
67. *** Brevet U.S.U.S. ILINITCH,O.M., VETCINOVA,YU., şi SEMIN, G.L., Europa-Cat 1,Montpellier, 12-17 sept 1993
68. GRIAZNO,VV.M., MIKHALENKO,YU., SEROV,M. şi TARAŞOVA,V.E., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sept 1993
69. LIEMAIRE,A., PRALIAND,H., MASSARDIER,J. şi MABILON,G., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sep 1993
70. HAMADAONI,A.E.I., MASSARDIER,J., PRIMIET,M. şi RENOUPREZ,A., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sep 1993
71. FLOREA,D., GEORGESCU,L., GABER,D., POPA,G., STOICA,M. şi CONSTANTINESCU,F., Al III-lea Simpozion de Cataliză, Bucureşti, 7-8 oct. 1993
72. ERANEN,K., INDFORS,L.E. şi LINDE,E., Europa-Cat 1, Montpellier, 12-17 sep 1993
73. EBITANI,K., MOROKUMA,M., KIM,J.-H şi MORIKAWA,H., J.Cat.**141**, 1993, p.727
74. GIAMELLO,E., MURPHY,D., MAGNACCA,G., MORTEIRA,C., SHIOYA, NOMURA,T. şi ANPO,M., J.Catal., **136**, 1992, p. 510
75. CONNINGHAM,J., KELLI,J.J. şi PENNY,A.L., J.Phys.Chem., **75**, 1971, p.617
76. TANAKA,K. şi BLYHODER,G., J.Phys.Chem., **75**, 1971, p.1037
77. LOUIS,C. şi GIAMELLO,E., J.Phys. Chem.,**88**, 1985, p.5017
78. *** Hydr. Process.,**67**, nr.5, 1988, p.76D
79. *** Sulphur, nr. 189, 1987, p.54
80. *** Brevet DE,4.003.064., 1991
81. PLUMMER, M.A., Hydroc. Process., 66, nr.4, 1987, p.35
82. *** Brevet U.S.U.S., 4919.914, 1993

Intrat în redacţie: 20 XII 1993

# Scurte comunicări

LIVIU LITERAT

# Asupra unor corelații privind regimul, viteza și dimensiunea particulelor în analiza sedimentometrică

Calculul funcției de distribuție a fracțiunilor granulare în analiza de sedimentare necesită cunoașterea regimului (Stokes, Allen, Newton) și implicit ecuația vitezei de depunere a particulelor din sistemele polidisperse.

Pentru particule sferice, individuale, ecuațiile vitezei de sedimentare în câmp gravitațional sunt [1, 2]:

$$w_{0_1} = \frac{1}{18}\frac{\rho_p - \rho}{\eta} g d^2 = \frac{\Delta\rho g}{18\eta} d^2 = k_1 d^2 \qquad (1)$$

pentru domeniul Stokes [2, 3],

$$w_{0_2} = \left(\frac{4}{55,5}\right)^{0,72} \frac{\Delta\rho^{0,72} g^{0,72}}{\eta^{0,43}\rho^{0,29}} d^{1,14} = k_2 d^{1,14} \qquad (2)$$

pentru domeniul intermediar (Allen) și pentru regim Newton [1, 4, 5]:

$$w_{0_3} = 1,74\left(\frac{\Delta\rho g}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}} = k_3 d^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

În formulările prezentate, semnificația mărimilor este:

$\rho_p$ și $\rho$-densitatea particulei, respectiv a fluidului, kg/m$^3$;

$\eta$ -viscozitatea dinamică, Pas;

$g$ - accelerația gravitațională, 9,81 m/s$^2$;

$d$ - diametrul particulei, m;

$w_o$ - viteza de sedimentare, m/s.

Cele trei relații pot fi rescrise sub forma ecuației generale:

$$w_o = kd^x \qquad (4)$$

sau după linearizarea, prin logaritmare,

$$\lg w_o = \lg k + x \lg d \qquad (5)$$

expresii care arată că, între viteza și dimensiunea particulelor, care sedimentează, există corelații ce urmează algoritmi distincți ($k$, $x$) pentru fiecare domeniu. Măsura acestora în formularea grafică (fig. 1) a ecuației (5), este panta ($x$) și ordonata la origină. Astfel, pentru domeniul Stokes $x = x_1 = 2$ și $k = k_1 = \Delta\rho g/18\eta$ (panta dreptei în coordonate logaritmice corespunde unghiului $\theta_1 = 70,49^o$, a cărui tangentă este $2 = x$). Pentru domeniul Newton $x = x_3 = 0,5$ ($\theta_3 = 29,52^o$, arctg $29,52^o = 0,5$) și $k_3 = 1,74\ (\Delta\rho g/\rho)^{1/2}$, iar pentru regimul intermediar (Allen) $x = x_2 = 1,14$ $\theta_2 = 54,16^o$ (tg $54,16^o = 1,14$) și $k_2 = (4/55,5)^{0,72}\ (\Delta\rho g)^{0,72} / \eta^{0,43}\rho^{0,29}$.

Din aceste elemente distinctive, decurg criterii de discriminare între regimuri de sedimentare și relații biunivoce, specifice, între viteze și dimensiuni de particule. Acestea sunt, panta (exponentul) ecuațiilor și ordonata la origină (factorul preexponențial), primul definind regimul de mișcare al particulelor în procesul de sedimentare, celălalt caracteristicile sistemului dispers [3, 5].

Ca urmare, este de așteptat, spre exemplu, ca toate particulele sistemelor disperse, care sedimentează în regim Stokes, să se înscrie pe drepte cu înclinare $\theta_1 = 70,49^o$ ($x = 2$) și să difere eventual prin valoare $k_1$.

Prof.dr.ing. LIVIU LITERAT, Universitatea „Babeș-Bolyai". Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

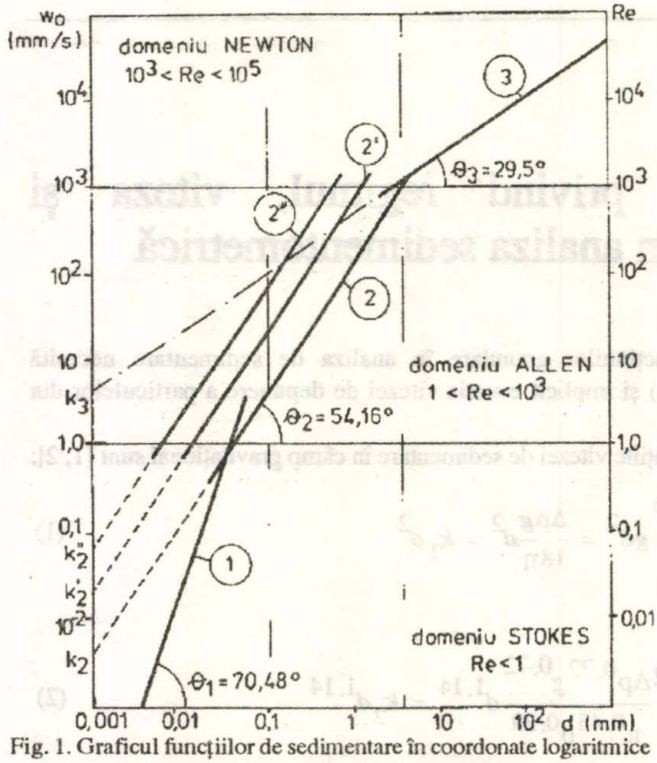



Fig. 1. Graficul funcţiilor de sedimentare în coordonate logaritmice pentru domenii Stokes (*1*), Allen (*2*) şi Newton (*3*)

Termenul $k$ ($k_1$, $k_2$, $k_3$) este o caracteristică intrinsecă a sistemelor (conţine numai mărimi cunoscute $\rho_p$, $\rho$, $\eta$, $g$, grupate după algoritmii menţionaţi) şi ca urmare constituie (în reprezentarea grafică) punct de referinţă (lg $k$) prin care se trasează drepte cu $\Theta$ corespunzătoare ($\theta_1$, $\theta_2$, $\theta_3$). Abaterea punctelor experimentale este dovada neapartenenţei la respectivul domeniu.

Rezultă din figura 1 că în câmpul diagramei, dreptele ce definesc regimurile Stokes (*1*), Allen (*2*) şi Newton (*3*) pe lângă pantă distinctă şi caracteristică au şi domenii (zone) de acoperire proprii. Acestea marchează totodată corespondenţe univoce între $w_0$ şi $d$ în fiecare domeniu şi ordonatele la origină ($k_1$, $k_2$, $k_3$). În cazul particulelor, care urmează acelaşi regim de sedimentare (exemplu 2,2', 2'') dar aparţin unor sisteme distincte (aceeaşi fază dispersă în medii diferite şi reciproca), punctele experimentale se distribuie pe familii de drepte cu aceeaşi înclinaţie dar cu ordonate la origini proprii ($k_2$, $k_2'$, $k_2''$).

Coordonata suplimentară din figura 1, care redă criteriul Reynolds, fixează limitele între regimurile de sedimentare, lăsând să se înţeleagă că pentru sistemele polidisperse care au particule, ce acoperă două dintre acestea, este posibilă decelarea ecuaţiei de viteză din însuşi apartenenţa datelor experimentale la una, sau alta dintre segmentele de dreaptă caracteristice.

Aceste consideraţii şi concluziile lor pot fi verificate experimental pe diverse sisteme apelând la nomograme criteriale (Li-Ar-Re) sau de dimensionare a utilajelor de sedimentare (decantoare, camere de desprăfuire) [5, 6].

În principiu, consideraţiile şi concluziile menţionate pot fi extrapolate şi pentru sedimentarea în câmp centrifugal sau de altă natură.

## Concluzii

Relaţia general-particular, stabilită pentru viteza de sedimentare, face posibilă discriminarea între regimurile de mişcare a particulelor, evaluarea dimensiunii acestora prin măsurarea vitezei de depunere şi respectiv a vitezei de sedimentare pentru particule de mărime dată.

Se dezvăluie relaţii de corespondenţă în sisteme disperse similare şi analoage (acelaşi mediu şi fază dispersă diferită, respectiv fază identică şi mediu dispers diferit), mărimea distinctă fiind, pentru un regim dat, ordonata la origină.

Grafic sau analitic dreptele lg $w_0 = f$(lg $d$) permit departajare între particule care urmează legi de sedimentare diferite.

## Bibliografie

1. DORABIALSKA A., Lucrări practice de chimie-fizică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958
2. BRATU, E., Operaţii unitare în ingineria chimică, 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984
3. BATUNER, L.M., POZIN, P.G., Metode matematice în tehnica chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958
4. STAICU, C.I., Analiza dimensională generalizată, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976
5. PAVLOV, K.F., ROMANKOV, P.G. şi NOSCOV, A.A., Procese şi aparate în ingineria chimică. Exerciţii şi probleme, Ed.Tehnică, 1981
6. CRISTEA, G., Nomograme pentru proiectarea în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973

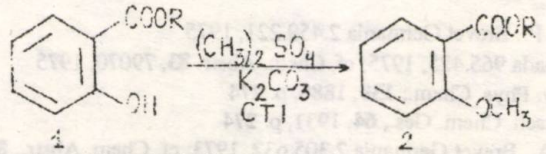
Intrat în redacţie: 27.VI.1994

SIMION MATEI, LUCIA LENȚA

# Utilizarea catalizei prin transfer interfazic la O - metilarea esterilor acidului salicilic

Esterii acidului 2-metoxibenzoic 2, sunt intermediari în sinteza unor produse medicamentoase [1,2].

Una din variantele de preparare constă în *O* - metilarea esterilor acidului salicilic 1, cu diferiți agenți de metilare: iodură de metil [3], *p*-toluensulfonat de metil [4], în prezența hidroxidului de potasiu în mediu alcoolic și dimetilsulfatul (DMS) [5], în prezența carbonatului de potasiu, în acetonă la reflux. În ultimul caz reacția durează 11-15 h.




1 2

$R$ = a) $CH_3$; b) $C_2H_5$; c) *n*-$C_4H_9$; d) $C_6H_5$

În această lucrare se prezintă aplicarea catalizei prin transfer interfazic (CTI) [6] la *O* - metilarea esterilor *1* cu DMS.

În literatură [7] este cunoscută *O* - alchilarea fenolilor în prezența CTI lichid-lichid cu bromuri de alchil și DMS. Pentru a evita hidroliza grupării esterice s-a aplicat tehnica CTI solid-lichid. S-a lucrat într-un solvent dipolar (acetonă, acetonitril) la un raport molar *1*: $K_2CO_3$: DMS de 1:1, 2:1, 2 iar catalizatorul 5% față de *1*. S-au utilizat următorii catalizatori: bromura de tetra *n*-butilamoniu (BTBA) și clorura de trietilbenzilamoniu (CTBA) la 20°C. Sfârșitul reacției s-a urmărit în tehnica cromatografiei în strat subțire. Rezultatele sunt date în tabelul 1.

**Tabelul 1**

PREPARAREA ESTERILOR ACIDULUI 2-METOXIBENZOIC *2* PRIN CTI CU DIMETILSULFAT

| Ester *2* | *R* | Solvent x | Catalizator xx | Temperatură, °C | Timp. h | P.T. ori P.F., °C/mm Hg | | Randament, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | obținut | literatură | |
| a | $CH_3$ | A | - | 55-56 | 15 | 119-20/7 | 129/22 [4] | 70,4 |
| a | $CH_3$ | A | BTBA | 20 | 9 | - | - | 79,4 |
| a | $CH_3$ | AN | BTBA | 20 | 7 | - | - | 80,0 |
| b | $C_2H_5$ | AN | BTBA | 20 | 6 | 122-23/7 | 135/12 [9] | 82,2 |
| c | *n*-$C_4H_9$ | AN | - | 80-81 | 20 | 140-42/6 | 147/7 [8] | 75,0 |
| c | *n*-$C_4H_9$ | AN | BTBA | 20 | 7 | - | - | 78,5 |
| c | *n*-$C_4H_9$ | AN | CTBA | 20 | 13 | - | - | 76,8 |
| d | $C_6H_5$ | AN | BTBA | 20 | 6 | 57-59 | 59 [8] | 85,0 |

x A = acetonă; AN = acetonitril

xx BTBA = bromură de tetra *n*-butilamoniu

CTBA = clorura de trietilbenzilamoniu

Din tabelul 1 se observă că ambii catalizatori au dat rezultate bune la temperatura camerei. Timpii de reacție sunt influențați de solvent, tipul catalizatorului și gruparea esterică. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu BTBA în acetonitril.

Ing. SIMION MATEI, chim. LUCIA LENȚA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca

**Partea experimentală**

Într-un balon prevăzut cu agitare eficace, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu, în condiții anhidre, la o suspensie de 16,6 g carbonat de potasiu anhidru în 40 ml acetonitril (acetonă) se adaugă prin picurare sub ușoară răcire 0,1 moli esteri *1* și apoi 12 ml DMS proaspăt distilat. Masa de reacție se agită viguros la temperatura camerei până când o probă prin cromatografie în strat subțire indică lipsa esterilor *1*. Suspensia se filtrează, iar după îndepărtarea solventului esterii *2* se izolează prin distilare în vid (tabelul 1). În cazul esterului *2d* la reziduul uleios se adaugă etanol, când acesta se solidifică și se izolează prin filtrare.

**Bibliografie**


1. ZONI, G. și BELLANI, P., Brevet Germania 2.459.221, 1975
2. MAURI, F., Brevet Canada 965.425, 1975; cf. Chem. Abstr. **83**, 79070, 1975
3. GRAEBE. G., Ann. Rev. Phys. Chem.; **139**, 1886, p. 274
4. SCORIGIN, N., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **64**, 1931, p. 274
5. LIEBER, H. și GEZA, A., Brevet Germania 2.305.632, 1973; cf. Chem. Abstr., **80**, 14838, 1974
6. VLASA, M., KEZDI, M., STRĂJESCU, M. și TEODOR, F., Cataliză prin transfer interfazic, Ed. Dacia, 1983
7. KILLOP, A.Mc, FIAND, J.C. și HUNG, R.P., Tetrahedron., **30**, 1974, p. 1379
8. HEIBBORN, J., BUNBURY, H., Dictionary of Organic Compounds, II, Moscova, 1949, p. 599
9. THOMSON, A., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 816


Intrat în redacție: 13 III 1992

# Brevete

## PROCEDEUL DE REACTIVARE A CATALIZATORILOR FOLOSIȚI ÎN PROCESELE DE HIDROGENARE A FRACȚIUNILOR PETROLIERE

Brevet RO nr. 106 966
Int. Cl. $^{5}$ : B 01 J 38/00

Invenția se referă la un procedeu de reactivare în flux a catalizatorilor folosiți în instalațiile de hidrogenare a fracțiunilor petroliere-hidrofinare, hidrodeparafinare, hidrocondiționare, hidrosulfurare, hodrocracare, hidrotratare-de tipul NiMo; CoMo;NiW, pe diferite materiale de suport.

Procedeul constă în două etape: una de spălare a catalizatorului cu un solvent petrolier de tipul benzinei, petrolului, motorinei sau uleiului ușor, după posibilități și, cea de-a doua, de hidrocracare a cocsului depus pe catalizatori în condiții specifice fiecărui proces în parte.

Datorită avantajelor economice realizate în urma aplicării procedeului, conform invenției, acesta își găsește o largă aplicabilitate în industria petrochimică.

# BIOTEHNOLOGIE

## Compuşi chinometanici. I

Una dintre cele mai vechi opţiuni ale biosistemelor şi pe care o putem considera prin urmare ca pe un act fosil de alegere, este opţiunea parachinonică în raport cu alternativa orto-chinonică. Sunt multe împrejurări în care această opţiune a fost menţinută cu multă fermitate de biosisteme, astfel încât în prezent am putea spune că ea a devenit un principiu metabolic stabilit în modul cel mai definitiv cu putinţă în asemenea situaţie. Asupra raţiunilor generale ale acestei alegeri se vor mai acumula suficiente elemente prin care vom putea ajunge la ceea ce ar fi înţelegerea logicii structurale a biosistemelor. Pentru moment însă, în situaţii ceva mai particulare, ne găsim în situaţia paradoxală de a face constatarea că menţinerea unei asemenea opţiuni se face împotriva unor consideraţii energetice vizibile, adică la preţul sintezei, tocmai a derivatului cel mai puţin stabil, ca urmare a unei reactivităţi cu mult prea mare pentru a nu ridica probleme de stabilitate. Cazul la care ne referim este acela al derivaţilor *orto-* şi *para-*chinometanului (evident derivaţii care ar putea avea ceva comun cu biosistemele). Aşa cum arătăm în altă parte [1] în chimia organică se cunosc derivaţi ai orto- şi ai para- benzochinonei în care unul dintre atomii de O sunt înlocuiţi printr-o grupare $CH_2$, legătura dublă fiind stabilită deci între un atom de carbon al ciclului şi gruparea $CH_2$ (se cunosc şi derivaţi în care înlocuirea atomilor de oxigen prin grupe $CH_2$ este totală). Ceea ce este deosebit de important este faptul că aceşti derivaţi *para-* şi *orto-* chinometanici sunt deosebit de reactivi, legătura care exprimă această reactivitate fiind legătura dublă exociclică (adică cea C=C). Aşa cum este şi natural între cele două tipuri de compuşi (*orto* şi *para*) există diferenţe de reactivitate. Aceste diferenţe sunt însă foarte mari, compusul para fiind atât de reactiv încât problema existenţei sale se pune în termenii unui timp de înjumătăţire până în prezent egal cu zero (i. e. compusul nu a putut fi izolat nici măcar în condiţiile cele mai precaute), compusul *orto* a putut fi totuşi izolat la -50°C şi se prezintă sub forma unui lichid. Faţă de această situaţie, în condiţiile în care ne punem problema folosirii unor asemenea compuşi ca intermediari în sinteza organică, este natural ca alegerea să se facă în favoarea compusului *orto* a cărui reactivitate foarte mare, dar totuşi mai moderată, face posibilă manevrarea sa. Din acest motiv ar fi putut să pară natural să ne aşteptăm ca atunci când biosistemele ar fi recurs la asemenea intermediari, ele să fi reţinut tocmai compusul *orto*. Cu toate acestea situaţia care se constată este alta, adică în biosisteme sunt cunoscuţi derivaţi ai structurilor *para*-chino-metanici şi nu orto-chino-metanici. În privinţa acestor derivaţi ai para-chino-metanului (cei naturali, adică din biosistem) se constată că ei sunt de trei tipuri: a. derivaţi propriu-zişi; b. kripto-derivaţi şi c. antiderivaţi. Dacă în privinţa derivaţilor propriu-zişi explicaţiile nu mai sunt necesare (în privinţa termenului) în privinţa următorilor semnificaţia este după cum urmează. Kripto-derivaţii sunt compuşi care printr-un proces (uneori două) pot să se transforme în derivaţi propriu-zişi. Ei pot fi consideraţi ca fiind derivaţi a căror sinteză s-a oprit la un moment dat, rămânând, dintr-un motiv sau altul, structuri chino-metanice incomplete. Ducerea la bun sfârşit a procesului sintetic (uneori printr-o reacţie foarte simplă) îi transformă în derivaţi propriu-zişi. În ceea ce priveşte antiderivaţii aceştia sunt compuşi în a căror structură se găsesc elemente materiale (atomi, grupe etc.) de natură să blocheze formarea structurii chino-metanice. Eliminarea respectivelor impedimente structurale determină formarea derivaţilor chinometanici corespunzători. Pentru mai multă uşurinţă am folosit pentru derivaţii chino-metanici prescurtarea QM (cu determinativul *o-* sau *p-* antepus) urmând ca prin abreviere să se înţeleagă că este vorba despre derivaţi chino-metanici propriu-zişi. În cazul derivaţilor kripto-chino-metanici se foloseşte prescurtarea KQM (de asemenea cu determinativul *o-* sau *p-* antepus). Derivaţii antichinometanici vor fi abreviaţi în mod analog AQM (cu aceeaşi determinare prin literele *o-* sau *p-* antepuse). De asemenea în cazul structurilor hidrochinometanice se va folosi abreviaţia HQM (respectiv KHQM şi AHQM dacă va fi cazul). Pentru moment, însă, din consideraţii sistematice urmează să începem prin a face prezentarea compuşilor *p*-QM. Acest lucru este prezentat în figura 1.

Compuşii, în ordinea prezentării lor, sunt următorii: (I)-acidul pulviloric, din Penicillium pulvillorum; (II)-citrinină, din numeroase specii de Penicillium şi Aspergillus, dar şi dintr-o plantă superioară, Crotolaria crispata (evident nefiind vorba despre un proces de coabitare); (III)-fuscină şi (IV)-hidrofuscină, ambele din Oidiodendron fuscum. După cum se poate observa din

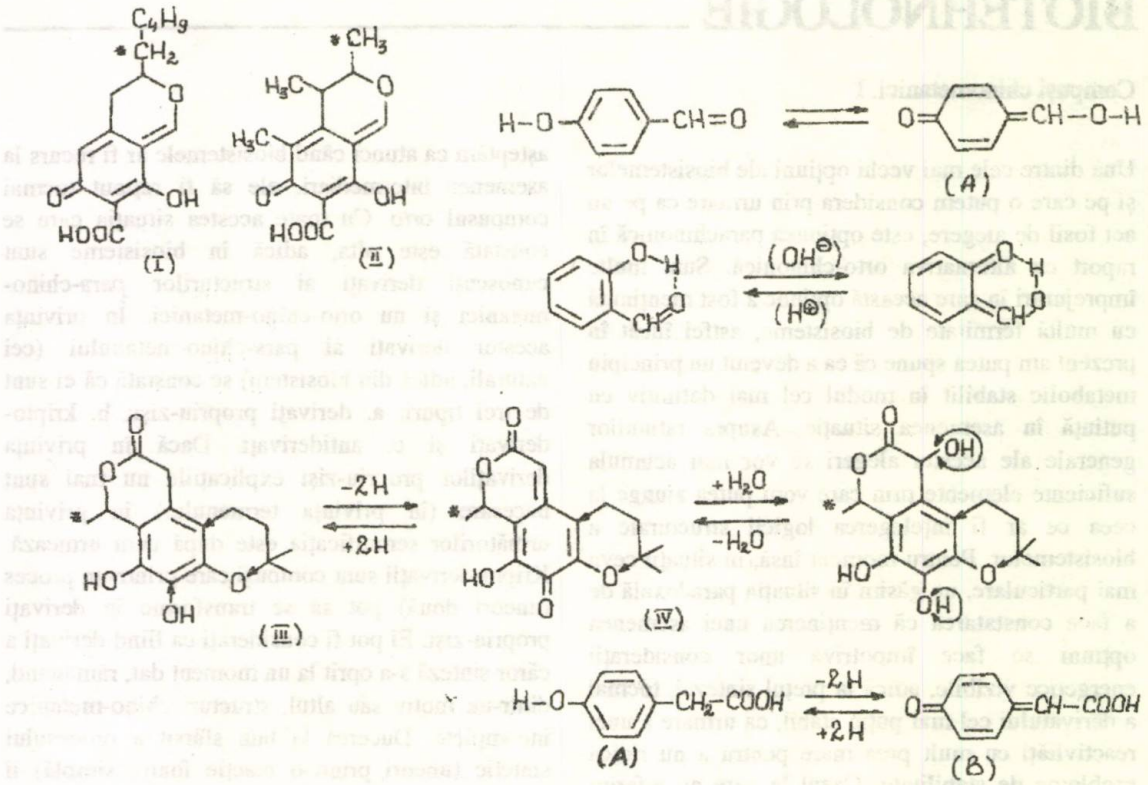


Fig. 1

examinarea structurii acestor compuşi, dar mai ales luând în considerație codurile Lynen (C.L.) plasate sub formulele lor, este vorba de produşi ai metabolismului de policondensare a $CH_3$-CO-S-Co-A. Este un metabolism suficient de vechi pentru a putea fi considerat el însuşi o cale biochimică fosilă. Acest punct de vedere este în cel mai deplin acord cu faptul că metabolismul în cauză este foarte ferm ataşat taxonilor inferiori (microorganisme, vegetale aclorofiliene). De altfel dacă se va avea în vedere structura extrem de simplă a acestui metabolit ($CH_3COOH$) ea va putea fi integrată cu multă uşurință nivelului nu foarte ridicat al potențialului informațional al taxonilor considerați. Există însă, în afara unor scheme generale de sinteză şi anumite diferențe a căror semnificație vom încerca să o punem în evidență. Astfel compusul (I) şi (II) provin dintr-o policondensare de tip Lynen a şase unități $C_2$ (în diferite etape de reducere) încheiate cu o condensare cu o unitate $C_3$ (cu reducere terminală -CO-S-CoA la -CHO+Co-A-SH). Compusul (I) are o catenă alchilică de început a sintezei la care se observă o lungime ceva mai mare ($-C_5H_{11}$) în timp ce compusul (II) are lungimea minimă ($-CH_3$). Cum ambii compuşi sunt produşi de Penicillium apreciem că în cazul compusului (II) a avut loc, în raport cu lungimea catenei, o evoluție simplificatoare. Compusul (II) însă, care este produs şi de Aspergillus, pare a fi rezultatul şi al unei alte evoluții metabolice, exprimată prin prezența la heterociclu a celor două grupe $CH_3$, rezultatul unui proces ulterior de metilare [2] fapt care pledează în mod cert pentru un caracter mai evoluat al sintezei. În acest sens apreciem că procesul metilării, ca act evolutiv, defineşte o amplificare a competențelor metabolice ale grupului Pencicillium, dar şi o superioritate față de el a grupului Aspergillus, produs al metabolitului mai elaborat (II). De altfel în cazul compusului (II) suntem în situația privilegiată de a dispune şi de mărturia unui taxon superior, planta Crotolaria crispata. În fine, prin prezența compusului (II) în această plantă, grupa structurală a acestor compuşi caracteristici fungilor, se dovedeşte un specimen autentic de fosilă biochimică. Funcțiunea antibiotică (antibacteriană) a acestor compuşi este bine identificată [3] şi este în legătură, credem noi, tocmai cu structura *p*-QM, aşa cum am mai arătat în lucrarea [4]. În figura 1 această zonă este încadrată într-un contur eliptic punctat. În cazul tuturor compuşilor sinteza începută cu grupa alchil se încheie în locul în care apare legătura acetalică, la compuşii (I) şi (II), sau esterică, la compuşii (III) şi (IV). De asemenea facem observația că dacă în acești compuşi atomul de carbon (marcat cu asterix) ar fi participat la condensare, ar fi avut loc formarea unui derivat al naftalinei. Apreciem că o

asemenea situație ar fi anulat caracterul antibiotic al acestor compuși, structura QM integrându-se într-o structură nafto-chinonică pentru care proprietățile fiziologice ar fi fost cu totul altele. În fine, trecând la perechea de compuși (III)-(IV), căci este vorba din fericire despre o pereche, se remarcă faptul că este vorba despre o sinteză care decurge în două etape ca și în cazul compusului (II). Diferența constă în faptul că cea de a doua etapă este mai pronunțată, în sensul că gruparea CO a sistemului *p*-QM provine din hidroxilarea nucleului, urmată de un proces oxidativ (dehidrogenant). Această transformare nu este însă unica, nucleului mai fiindu-i aplicată și o alchilare (izoprenilare) marcată în figura 1 printr-o săgeată care indică locul substituției. Această alchilare este completată printr-o a doua alchilare (cu aceeași structură izoprenică, însă de astă dată ea este aplicată unei grupe -OH fenolice. Se poate spune că acești doi compuși, (III) și (IV) sunt totodată și o fosilă de contact între metabolismul para chinometanic și cel izoprenic. De asemenea în cazul acestor doi compuși formarea sistemului *p*-QM nu mai este rezultatul direct al metabolismului primar al policondensării acetilice. Formarea acestei structuri este rezultatul unor manevre suplimentare, speciale (hidroxilarea și dehidrogenarea). Dacă procesul formării sistemului *p*-QM decurge dehidrogenant sau deshidratant, pentru moment este mai dificil de spus. Ceea ce însă poate fi afirmat în mod ferm este faptul că taxonul, același pentru ambii compuși, dovedește prin sinteza lor considerarea individualității structurale a sistemului *p*-QM drept un sistem $Q \rightleftarrows Q$. În acest fel se aduce dovada indiscutabilă a sintezei acestui sistem cu definirea statutului său cert de compus chinonic, excluzându-se definitiv posibilitatea formării sale întâmplătoare ca o consecință a unui proces oarecare. În cazul tuturor acestor compuși gruparea CO închide un ciclu chelatic prin $L_H$ formată de atomul de H al grupelor -OH vecine legate la nucleu sau provenind din grupele -COOH vecine. De asemenea, deosebit de seminificativ este și faptul că în cazul hidrofuscinei, compusul (III), cele două grupe -OH fenolice vecine ar putea-o lua cu multă ușurință pe calea formării unui derivat orto-chinonic. Faptul nu se întâmplă. În schimb (și aceasta este un act de opțiune *p*-chinonică) se formează structura *p*-QM despre care este inutil să se mai spună că se formează dificil și cu practicarea unui proces enzimatic deosebit de special. Asupra felului în care aceste structuri acționează în cadrul reacției antibiotice, în prezent se pot spune foarte puține lucruri. În figura 1 au fost prezentate cele două tipuri de procese de izomerizare a aldehidelor *o* și *p* hidroxi-benzenice, prin care ar apare structuri *o*-QM și *p*-QM. Dacă în cazul sistemului *o*-QM se cunoaște un asemenea proces, în cazul sistemului *p*-QM despre el nu se vorbește în chimia organică (sau în orice caz nu foarte mult). În mod simplificator compușii (I) și (II) pot fi considerați ca fiind derivații unui proces de tip (A), în timp ce compușii (III) și (IV) sunt derivații unui proces de tip (B). În legatură cu această ultimă schemă de reacție (care diferă de prima, în afară de diferența orto-para, prin "înlocuirea" grupei -OH prin grupa -COOH) trebuie subliniat evenimentul absolut unic al tratării acestui sistem (*p*QM) ca un adevărat sistem chinonic a cărui conversie în sistemul hidrochinonic corespunzător se face în mod clasic prin adiția a doi atomi de hidrogen. Tratarea de către biosistem a acestui sistem în limitele identității sale chinonice este în mod cu totul special de reținut. Dacă funcția antibiotică a compusului are legătură directă cu această situație, acest fapt este mai greu de stabilit în prezent. Din considerente generale de reactivitate chimică este de presupus că cel mai eficient este compusul (IV) care conține sistemul *p*QM. Insistăm de asemenea asupra faptului că în poziția *orto* față de gruparea CO chinonică se află o grupare -OH fenolică (și cu care probabil formează un ciclu chelatic printr-o $L_H$). Cu toate acestea nici compusul (IV) nu se izomerizează formând un derivat ortochinonic propriu-zis (prin migrarea prototropă și prin redistribuirea dubleților așa cum arată săgețile din figura 1), dar nici compusul (III) nu se oxidează dehidrogenant cu formarea acelui derivat *orto*-chinonic. Este prin urmare vorba de respingerea acestor două posibilități de către biosistem în favoarea structurii *p*QM. Evenimentul acesta constituie un act opțional ferm, deoarece se instalează împotriva probabilităților de producere a altor două procese mult mai ușor de realizat. Menținerea fermă a unei asemenea opțiuni trimite la considerații metabolice majore și ridică problema extrem de importantă a mecanismului enzimatic al acestui proces (căci noi avem convingerea fermă că este vorba de un proces enzimatic având în vedere necesitatea conducerii unui proces atipic de felul descris mai sus). Formarea compusului (IV) printr-o reacție de eliminare de apă, deși nu pare improbabilă, menține problema reducerii pentru a se ajunge la compusul (III), numai că procesul va fi localizat la gruparea alcoolică -OH din heterociclu. Chiar și această cale intermediată de conversie a celor doi compuși ($p$QM $\rightleftarrows$ $p$HQM) păstrează problema caracterului dirijat al procesului. Ba chiar s-ar

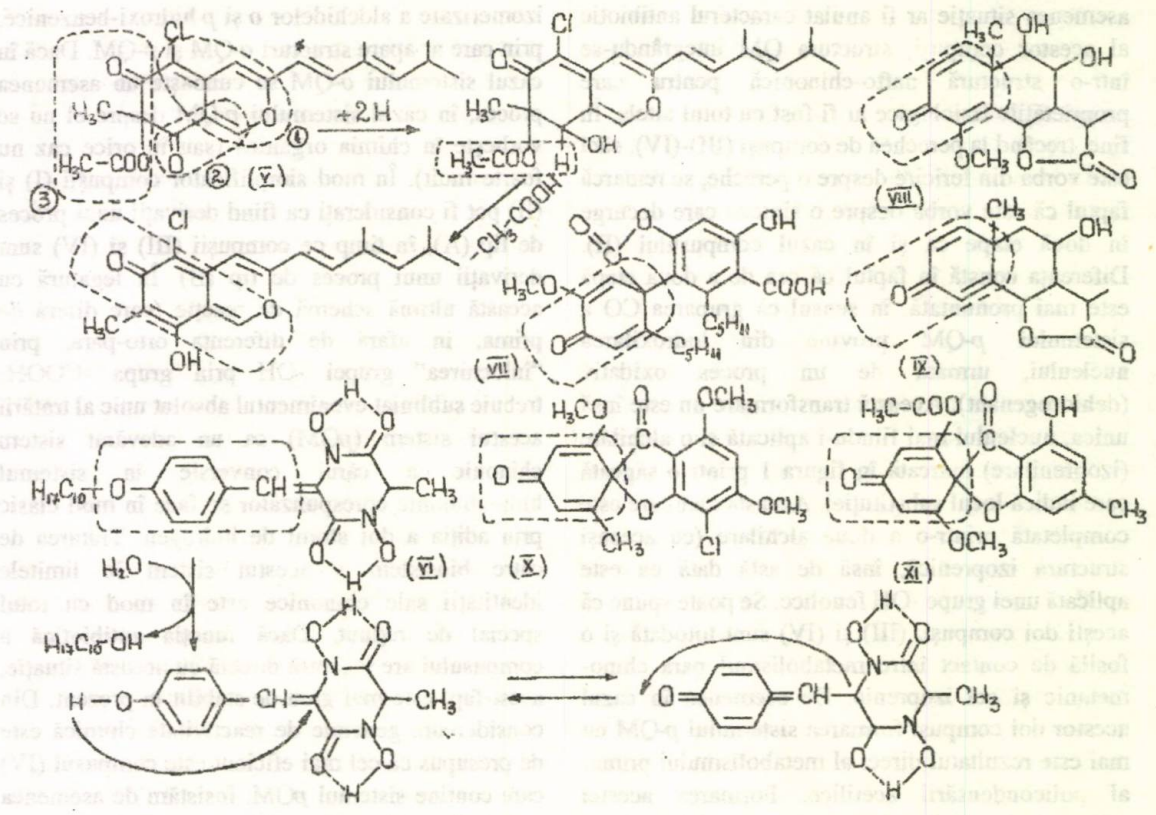


Fig. 2

putea spune că o şi amplifică. Asemenea constatare este însă de natură să ridice problema existenţei unor situaţii în care structura *p*QM este mult mai frecventă, dar nu în forma finală, desăvârşită, ci imperfectă. O asemenea situaţie conduce la considerarea a două posibilităţi: 1. sisteme *p*QM care mai au de parcurs un singur pas (o singură reacţie) pentru a-şi desăvârşi individualitatea; 2. sisteme care au structuri interdictive sau imperfecte care le împiedică să devină sisteme *p*QM. Din motive metodologice este preferabilă prezentarea sistemelor *p*AQM, acestea putând fi în primul rând cele mai caracteristice fosile biochimice. Un asemenea grupaj este prezentat în figura 2, în care se găsesc uneori căile de "rectificare" a structurii *p*AQM pentru a deveni structură *p*QM propriu-zisă.

Compuşii, în ordinea prezentării lor, sunt următorii: (V)-sclerotiarina, produsă de Penicillium sclerotiarum, multicolor şi implicatum: (VI)-micelianamida, produsă de Penicilium griseofulvum; (VII)-acidul picrolichenic, produs de lichenul Pertusarea amara; (VIII)-cedrina, găsită în seminţele de Simaba cedron; (IX)-artemisină, din uleiul eteric de Artemisia sp.: (X)-grizeofulvină, din Penicillium griseofulvum; (XI)-desclorogeodiină, produsă de Penicillium frequentans. Pentru compusul (V), metabolit tot al unui Penicillium ca şi compuşii (I) şi (II), nici hidrogenarea grupei CO şi nici eliminarea unei molecule de $CH_3COOH$ ( de altfel mult uşurată de amplasamentul steric vicinal) nu sunt procese improbabile şi prin urmare, urmând această cale, compusul poate să-şi desăvârşească structura *p*QM. Compusul excepţional din mai multe puncte de vedere, este cu adevărat o fosilă biochimică în care se pot recunoaşte mai multe elemente interesante. Compusul pare a fi rezultatul (în cea mai mare parte a structurii sale) policondensării acetatului activ. În privinţa nucleului $C_6$ poziţia celor două grupe CO, ca şi poziţia grupei CO enolizate care participă la închiderea heterociclului, precum şi poziţia grupei-CHO, par a fi tocmai argumente în favoarea unui asemenea mecanism general de sinteză. Prezenţa structurii dimetilice plasate în extremitatea catenei laterale ar putea fi un argument în favoarea participării la sinteza compusului şi a unei etape izoprenice. Aceasta ar conferi, odată mai mult, compusului un statut de fosilă de contact. În mod neîndoielnic cea de a doua grupă $-CH_3$ din catenă, ca şi cea din nucleul $C_6$ provin dintr-un proces de metilare secundar, consecutiv încheierii sintezei generale a scheletului moleculei. Asupra sitezei generale a compusului merită reţinut faptul că oxidrilul enolic al grupării -CHO s-ar fi putut elimina (sub forma unei molecule de apă) cu atomul de hidrogen de la atomul de carbon marcat în figura 2 prin asterix. O

asemenea reacție ar fi condus la formarea unei structuri de tip naftalinic și ar fi anulat posibilitatea formării actualei structuri heterociclice (marcată în figura 2 printr-un contur eliptic punctat, notat 1). Această structură este de fapt o structură de tip *p*QM în măsura în care am admite că γ-pirona ar fi o structură de tip *para*-benzo-chinonic. Ea este, strict vorbind, o structură metilen γ-pironică, adică o structură de γ-pironă în care gruparea γ-CO ar fi înlocuită prin gruparea γ-C=CH- așa cum în para chino-metan la una din grupările CO ale *p*-benzo-chinonei, atomul de O este înlocuit cu gruparea $CH_2$, iar legătura dublă C=O este înlocuită prin legătura dublă C=C. Consecința acestei substituții este în cazul *p*QM apariția unei raectivități excepțional de mari. De asemenea această structură "parachino metan pironică" mai are particularitatea excepțională de a fi rezultatul vizibil al unui proces dublu de acetalizare. De fapt acetalizarea reciprocă a unei grupe -CHO cu grupă >C=O, adică, la nivelul combinațiilor carbonilice, un fel de anhidridă (căci se formează prin eliminare de apă așa cum se formează o anhidridă prin eliminarea apei între două grupări-COOH). Acest fapt este la rândul său și el sursa unei reactivități ridicate (căci dacă se va raționa analogic așa cum anhidridele depășesc reactivitatea grupelor -COOH originare tot astfel și această "anhidridă" ar trebui să fie ceva mai reactivă decât cele două grupe originare. Aceasta cu atât mai mult cu cât desfacerea legăturii C-O (oricare dintre ele) ar conduce la apariția a două grupe enol deosebit de reactive. Nu mai puțin neobișnuită apare și structura pQM formată de gruparea CO din ciclul $C_6$ și gruparea -CHO enolizată participantă la formarea structurii metilen-γ-piranice. Această structură marcată în figura 2 printr-o elipsă punctată marcată cu indicativul 2, este o structură *orto* chino metanică propriu-zisă, una dintre cele mai curioase dacă avem în vedere faptul că structurile *p*QM sunt cu mult mai frecvente, fapt care exprimă o certă opțiune a biosistemelor. Iată însă că există și excepția. În fine ca și cum structura compusului nu ar fi și așa destul de particulară, o a treia zonă structurală (marcată și ea în fig. 2 printr-un contur eliptic punctat și indicativul 3) face trimitere tot la structura ortochinonică, de astă dată fiind vorba de o structură de ortochinol în care grupa -OH este imobilizată prin acetilare. Avem convingerea că gruparea $CH_3$ este rezultatul unei metilări ulterioare încheierii sintezei generale a compusului. Ultima particularitare structurală a acestui compus atât de particular o reprezintă existența atomului de clor în nucleul $C_6$. Acest fapt ridică problema existenței unei halogenaze specifice ca și a faptului că acest compus este o fosilă biochimică de contact și din punctul de vedere al metabolismului halogenilor. Un prim aspect îl reprezintă natura halogenului i.e. clorul, acesta fiind foarte caracteristic metabolismului fungic (vezi cloramfenicolul, grizeofulvina etc.). În această ordine de idei apare și cel de al doilea aspect, cel legat de apartenența acestei halogenări la un anumit metabolism. Și noi credem că nu este vorba de metabolismul structurii aromatice deși atomul de Cl este prezent într-o structură care ar putea deveni și aromatică (și în alte cazuri și devine). Este vorba mai degrabă de o halogenare a compusului încă din etapa sintetică alifatică. Din acest punct de vedere compusul, ca o autentică fosilă biochimică, este pe drumul aromatizării fără a fi propriu-zis aromatic. Această direcție metabolică a clorului cu predilecția sa pentru intrarea în structurile alifatice este foarte bine ilustrată de metabolismul unor plante superioare cum sunt compozeele, care produc compuși extrem de nesaturați, în care clorul este foarte frecvent fiind suspect, așa cum am arătat în acel loc, de a fi implicat chiar în mecanismul formării legăturilor multiple între atomii de carbon. Desigur că trecerea compusului (V) la derivatul *p*QM, așa cum am presupus-o, urmează (în pofida aparențelor de simplitate) să fie verificată. Este însă remarcabil faptul că trecerea la această structură are ca rezultat creșterea analogiei structurale cu compușii prezentați anterior în paralel cu menținerea solidară a structurii γ-metilen-piranice (cu reactivitatea ei de anhidridă de eter dienolic). Dacă în cazul acestui compus conversia la derivat *p*QM trece peste barierele structurale prin două etape, în cazul compusului (VI)-micelian amida (și o fosilă de contact între metabolismul cuaternar și cel ternar) trecerea este mult mai ușor de realizat i.e. o hidroliză urmată de izomerizare. Procesul hidrolizei face separarea elementului de metabolism ternar (C,H,O) reprezentat de catena alifatică de alcool nesaturat (două legături duble) de elemnetul de metabolism cuaternar (C,H,O,N), adică dicetopiperazina dehidrogenată (exociclic). În privința acestui ultim element structural trebuie făcută cuvenita precizare că el însuși reprezintă etapa rudimentară de trecere de la metabolismul α -aminoacizilor la cel polipeptidic. În această ordine de idei alchilarea grupei -OH, de origine tirozinică, este un proces interdictiv care previne formarea prin izomerizare a structurii pQM, dar constituie în același timp și dovada legăturii cu elemente foarte caracteristice ale metabolismului ternar (C,H,O) determinând plasarea compusului în categoria fosilelor de contact (momentul trecerii de la metabolismul aminoacidic la cel peptidic+metabolism

alcadien olic). Deci în forma sa compusul este *p*AQM. Problema de logică a biosistemului este dacă dehidrogenarea dicetopiperazinei este un proces nedorit sau din contră el anticipează formarea la un moment dat, în anumite condiții fiziologice ale derivatului *p*QM. Termenul: în anumite condițiuni fiziologice are semnificația unui proces hidrolitic desfășurat la nivelul receptorului asupra căruia urmează să-și exercite funcțiunea derivatul *p*QM (evident, printr-o reacție în care se manifestă deosebita lui capacitate de combinare). Așa cum se poate observa din schema din figura 2, în urma procesului hidrolitic formarea structurii *p*QM se realizează printr-o migrare prototropă. Dacă un asemenea proces (hidroliză - izomerizare) are loc la un anumit situs de reacție, problema care se pune rămâne de fapt care dintre cele două componente (decadienolul sau dicetopiperazina *p*QM) este elementul activ care acționează asupra țintei. În mod logic rezolvarea unei asemenea probleme va rezolva și chestiunea conexă, care este elementul secundar într-o asemenea situație. Există însă și situații în care structura *para* benzo chinonică este obstrucționată la nivelul viitoarei legături duble C=C, prin formarea unei structuri spiranice. O asemenea situație uneori poate fi "rectificată" prin câteva reacții pentru a se forma compusul *p*QM respectiv. Alteori însă acest lucru este cu desăvârșire exclus de structura compusului fiind vorba deci despre o autentică structură *p*AQM. O asemenea situație se întâlnește în cazul compusului (VII)-acidul pirolichenic rezultatul unui foarte interesant proces sintetic de biodimerizare dehidrogenantă asimetrică a unor monomeri formați după cum credem noi [5] prin sinteză de tip Lynen. În cadrul unei elipse punctate este încadrată structura parachino spirenică. În acest fel compusul este, am putea spune, la jumătate drumului spre realizarea structurii *p*QM. Existența lui se constituie într-o dovadă a faptului că în edificarea unui sistem *p*QM partea finală o constituie formarea legăturii duble C=C la al cărei nivel survin, de regulă, dificultățile sintetice majore. În orice caz pare posibil faptul că se trece prin etapa formării unui chinol (situație care este similară formării *p*-chino-spiranilor). În privința compusului (VII) însă, care este o lactonă (și am mai văzut cazuri de lactone pe drumul formării compușilor *p*QM), hidroliza $L_E$ (legătura esterică) ar crea posibilitatea desăvârșirii structurii chinonice. Acest lucru s-ar putea întâmpla printr-un proces de oxidare (dehidrogenantă) decarboxilativă. Rezultatul ar fi formarea unei structuri difenochinonice. Din considerații sterice, care nu credem că mai necesită explicații, acest proces ar avea loc numai în urma rotației (săgeata curbă din figura 2) unuia dintre nucleele $C_6$ în jurul legăturii C-C care le unește (de fapt în jurul axului difenilic) astfel încât cele două grupe $-C_5H_{11}$ să ocupe poziții "*trans*" în raport cu legătura C-C dintre cele două inele $C_6$. Considerând structura lactonei ca dimer, aceasta rămâne remarcabilă prin faptul că cele două unități constitutive (legate atât prin $L_E$, cât și prin legătura C-C rezultă prin dehidrogenare) sunt una fenolică iar cealaltă chinonică. Legătura compusului cu sistemul difenochinonic este o caracteristică metabolică pentru poziția taxonomică (lichen, i.e. ciupercă). În fine, pentru unitatea chinonică se remarcă metilarea interdictivă a grupei -OH din poziția *orto* față de gruparea CO, fapt cu atât mai curios cu cât sinteza Lynen a monomerului comportă un efort sintetic special (în mod formal un proces hidroxilativ) pentru amplasarea în poziție *orto* a celor două grupe -OH (cea care va deveni CO și cea care va deveni - $OCH_3$). Chiar dacă s-ar admite rolul protector anti orto-chinonic persistă problema rolului stabilizator al structurii chelatice pe care ar fi format-o $L_H$ stabilită între atomul de H al grupei -OH (dacă nu ar fi fost metilată) și atomul de O al grupei CO. De asemenea, este dincolo de orice îndoială faptul că, formarea structurii difenochinonice ar fi avut ca rezultat anularea structurii salicilice a nucleului fenolic. Acest fapt, deși nu ar fi anulat potențialul complexogen al compusului, totuși ar fi dus la o anumită diminuare a lui. În privința nucleului chinonic este de presupus faptul că dimerizarea dehidrogenantă a avut loc după metilarea grupei -OH. Nu ar fi exclus ca în absența procesului interdictiv al metilării dehidrogenarea să fi atacat poziția *para*, adică aceea în care este amplasată gruparea alchilică ($-C_5H_{11}$). Poate că tot o asemenea eventualitate a fost eliminată și prin metilarea grupei -OH din structura compusului (VIII). De fapt în cazul taxonului mai evoluat, compusul (IX)-se și renunță la această grupare -OH. În orice caz în privința compușilor (VIII) și (IX) se constată existența unui model structural comun, care în afara altor trăsături interesante, include și o structură lactonică. Fără a putea preciza rolul său, pare totuși foarte posibil ca după desfacerea hidrolitică a $L_E$, gruparea -OH formată să se elimine sub formă de $H_2O$ cu atomul de H al atomului de carbon vecin. Asupra existenței grupării $-CH_3$ angularea s-ar putea spune că se găsește în poziția respectivă pentru a demonstra că pe drumul formării compușilor *p*QM există și forme care nu mai pot ajunge la desăvârșire. Structura este categoric *p*AQM. Există însă cu toate acestea și situații în care structura *p*QM avansează

ceva mai mult spre finalizarea cuvenită. Compușii (X) și (XI) sunt un asemenea exemplu. Ei sunt grizeofulvina și respectiv desclorogeodiina. Acești compuși sunt rezultatul indiscutabil al unei sinteze poliacetilice formarea lor din $CH_3$-$(CO-CH_2)_6$-COOH fiind un fapt de mult și definitiv stabilit, astfel încât fiecare din cele două inele $C_6$ pot fi considerate ca încadrându-se în modelul teoretic de sinteză aromatică al nucleelor $C_6$ pe care l-am desemnat mai mult prin formula 2x3. Pentru compusul (X) rămân valabile considerațiile dezvoltate în cazul compusului (V) referitor la prezența atomului de halogen. Spre deosebire de majoritatea autorilor, care presupun halogenarea după formarea structurii aromatice $C_6$, credem că aceasta (halogenarea) precede formarea structurii aromatice. Acest fel de sinteză ar avea caracterul anticipativ al reacțiilor biosistemelor în raport cu stimulii, cu care sunt confruntați. O asemenea interpretare ar putea fi separată cu greu de faptul că cei doi compuși sunt antibiotice. Structura parachinospiranică este marcată în ambele formule printr-un contur eliptic punctat. Desfacerea hidrolitică a legăturii esterice, care închide heterociclul, ar conduce la abolirea structurii spiranice dar, în același timp, ar conduce și la formarea unui chinol a cărui reactivitate ar avea suficiente căi de urmat. Astfel printr-un proces de tip retroaldolic (să-i zicem acum retrocetolic din dorința de a sublinia natura parțial cetonică a structurii chinonice actuale) gruparea -OH a chinolului ar putea "restitui" atomul de H grupei CO vecine. În acest fel s-ar forma o para benzochinonă propriu-zisă și un derivat clorurat al aldehidei benzoice derivate de la fluoroglucină. Reducerea grupei -CO (până la indiferent ce nivel) ar creea de asemenea posibilitatea unei reacții a grupei -OH chinolice prin a cărei eliminare sub formă de $H_2O$ s-ar putea ajunge la o structură *p*QM. În orice caz formarea hidrolitică a structurii chinolice este o dovadă a orientării sintezei spre formarea unei structuri *p*QM, aceasta cu atât mai mult cu cât gruparea -OH este mai ales în cazul compusului (XI), formată printr-un act sintetic special care nu poate fi înscris în nici un fel în modelul poliacetilic. Ca și în cazul compusului (VII) și în cazul compușilor (X) și (XI) există două unități una benzenică și una chinolică, la compușii (X) și (XI), sau pseudochinolică, la compusul (VII). Aceste similitudini generale ca și procesele hidroxilative speciale (dar în poziții diferite în cele două situații) exprimă apropierea taxonomică a biosistemelor producătoare în care metabolismul ternar (C,H,O) este bine dezvoltat și aflat în etapa inițială și de asemenea având un contact bine exprimat cu metabolismul halogenat. În favoarea caracterului incipient și al metabolismului halogenat pledează și faptul că halogenul "ales" este clorul. De fapt caracterul rudimentar decurge din faptul că o asemenea alegere este mai puțin o alegere cât mai mult o acceptare a halogenului celui mai abundent în condițiile date de mediu. În favoare acestui fapt pledează și formarea unor grizeofulvine cu Br în loc de Cl în condiții de cultură de lipsă a Cl și prezență a Br. Această neselectivă substituție care nu ține cont de marea diferență de caracter analitic dintre cei doi halogeni, traduce, în planul sintezei, potențialul informațional scăzut al acestor taxoni pentru care percepția imaginii celor doi halogeni este destul de globală. În această situație este vorba mai curând despre un proces de biotoleranță decât despre unul de biocompatibilitate sau, altfel spus, este vorba despre un proces incipient de biomimetism, în care prevalența proprietăților generale, de grupă, asupra proprietăților analitice chimice individuale, este vizibilă. Menținerea clorului în cazul unor compuși sintetizați de plantele verzi, cu un potențial informațional superior se face nu ca urmare a incapacității de a-l respinge ci, mai curând, prin exploatarea superioară a proprietăților sale printr-o percepere mai exactă a posibilităților sale de reacție. Dacă lucrurile nu ar sta astfel s-ar constata și la plantele superioare indiferența la schimbarea Cl → Br. Aceastea însă nu numai că resping bromul pe care nu îl "confundă" cu clorul, așa cum fac fungii dar, spre deosebire de aceștia fac diferența mult mai dificilă dintre el și fluor, având capacitatea de a sintetiza compuși fluorurați (și încă unii cu însușiri fiziologice absolut remarcabile). Dar linia evolutivă adoptată este menținută ferm. În acești compuși fluorul este în mod clar participant la metabolismul alifatic. Ceva mai mult el se găsește în unele cazuri în unitatea sintetică elementară și, hai să zicem, chiar și rudimentară care este acetatul.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București) **44**, nr. 3, 1993, p. 280
2. GLOVER, I.T., Ph. D. Thesis, University of Virginia, 1964
3. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală vol. II, p. 1238, Ed. Academia R.S.R., 1965
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București) **44**, nr. 9, 1993, p. 850
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București) **44**, nr. 4, 1993, p. 383


M. ZAMFIR

# Recenzii

JAN REEDIJK (Editor): Bioinorganic Catalysis (**Cataliza bioanorganică**) Ed. Marcel Dekker, Inc., New-York-Basel-Hong-Kong, 1993, p.481

Cartea cuprinde cele mai recente rezultate ale cercetării în cataliza bioanorganică şi totodată sugerează noi direcţii pentru studii interdisciplinare în domeniul ionilor metalici, catalizei şi sistemelor biochimice.

Cartea este divizată în 15 capitole scrise de 21 oameni de ştiinţă, autorităţi în domeniu. Introducerea şi ultimul capitol, care se referă la viitoare perspective de dezvoltare ale catalizei bioanorganice ca şi unele aspecte particulare ce nu au putut fi cuprinse în capitolele cărţii, sunt scrise de editor. Printre dezvoltările viitoare, care se întrevăd, sunt cercetările referitoare la clusterii Fe-S, implicaţi în reacţii de hidratază - dehidratază şi care se presupune că acţionează ca acizi Lewis, ionii de Mg, Ca, Mn, Zn în rolul de cofactori, noi ioni metalici, de ex. W, descoperiţi în centrii activi ai enzimelor ca şi orientarea cercetărilor spre elemente nemetalice, cum sunt Se şi As, cu rol important în procese de dezintoxicare.

În Introducere, autorul prezintă rezumativ principalele elemente chimice cu rol în biologie, tipurile de liganzi întâlnite, rolul catalitic al ionilor metalici şi principalele aplicaţii ce se întrevăd pentru chimia bioanorganică.

Rolul ionilor metalici în biocataliză şi aspectele teoretice ale catalizei omogene prin enzime este dezvoltat în capitolul 2 de prof. R.A.Sheldon.

În capitolul 3, dr. E.I. Stiefel tratează probleme legate de relaţiile dintre cataliza enzimatică şi heterogenă, cu referire la centrii activi, selectivitate de formă şi mărime, cinetica reacţiilor.

Polimerizarea oxidativă a fenolilor sub influenţa metalenzimelor, care explică formarea ligninei, 30% din ţesutul lemnos, este tratată de prof. E.Tsuchida şi prof. K.Yamamoto în capitolul 4. Este discutat mecanismul acestor reacţii complexe , rolul complexului macromoleculă-metal, noi sisteme catalitice pe bază de complecşi metalici, mai ales ai V, pentru sinteza de macromolecule şi polimerizarea cationică oxidativă a tiofenolilor.

În capitolul 5., D.J.Evans ş.a. tratează importantul capitol al catalizei prin nitrogenaze şi analogi sintetici. Sunt discutate principalele cunoştinţe referitoare la structura nitrogenazelor şi ale cofactorilor nitrogenazelor, mecanismul lor de acţiune, mai ales în reacţiile de activare ale dinitrogenului şi al fixării acestuia de către plante. Sunt menţionate, de asemenea, alte substanţe nesaturate, cum sunt cianurile şi izocianurile, acetilenele, etena dar şi etanul. Sunt descrişi principalii analogi sintetici ai nitrogenazelor, mai ales pe bază de clusteri metal-sulf care pot activa substraturile asupra cărora actionează nitrogenazele.

Cataliza prin enzime şi cofactori, care conţin Mo, este tratată pe larg în capitolul 6 de prof. R.S.Pilato şi dr.E.I.Stiefel. Este evidenţiat rolul cheie al acestor enzime în ciclurile $N_2$, S, C, As din organisme.

Sunt descrişi cofactorul Mo şi principalele molibdoenzime grupele proosthetice, sferele de coordinare ale Mo în enzimele mai importante cu prezentarea modelelor pentru centrii activi ai Mo şi cofactorii sintetici. Se discută de asemenea, mecanismele posibile în reacţiile de transfer şi inserţie ale oxigenului.

În capitolul 7, prof.R.Cammack face o sinteză a datelor cunoscute despre cataliza cu enzime ce conţin Ni, care joacă rol important mai ales în metabolismului bacteriilor anaerobice, de exemplu în metanogeneză. Sunt descrise ureaza, hidrogenaza, metilcomreductaza, carbonmonoxid -dehidrogenaza şi Co oxidoreductaza sub următoarele aspecte: compoziţe, structură, proprietăţi catalitice, mecanisme de reacţie, modele pentru centrii activi cu Ni.Implicarea centrilor cu Co în procese homolitice şi heterolitice este tratată de prof. L.G. Marzilli în capitolul 8. Este prezentată formula structurală a moleculei coenzimei B-12, reacţiile catalizate şi mecanismul global al reacţiilor. Se descriu succint alte două coenzime conţinând Co: Methyl B-12 şi Methionine Synthase.

În capitolul 9, K.D.Karlin s.a., descrie formarea, structura şi reactivitatea complecşilor cupru-dioxigen, proteine cu rol important în transferul de electroni şi reacţiile dioxigenului, cum sunt: Themocianinele, Tyrosinase, Dopamine B-Hydroxylase, Phenylalane, Hydroxylase, Methane Monoxygenase, Copper Dioxygenase, "Blue" şi "Non blue" Multicopper Oxidases, Cytochrome-C Oxidase şi Phenoxazinone Synthase. Sunt pe larg descrişi complecşii $Cu_nO_2$, cinetica şi termodinamica formării acestor complecşi, reactivitatea lor, cinetica şi mecanismul unor reacţii model catalizate de aceştia.

Capitolul 10, scris de prof.G.Gh.Dismukes, tratează domeniul enzimelor polinucleare cu Mn, implicate în reacţii de disproporţionare ale peroxizilor, sinteza deoxyribonucleotidelor, eliminarea azotului prin ciclul ureei, metabolismul energetic al thiobacililor, izomerizarea 1,2-cetoalcoolilor, producerea fotosintetică a dioxigenului. Sunt prezentate proprietăţile generale ale complecşilor cu Mn şi se prezintă pe larg Manganese Catalase şi procesul de oxidare fotosintetică a apei.

Activarea dioxigenului pe centri de Fe nonhemici şi hemici este amplu dezvoltată în capitolele 11(prof.L.Que jr.) şi 12 (prof.D.Mansuy, prof. P.Battioni).

Sunt descrise Flavoprotein Hidroxilazele, Cytochrome P-450, Metan Monooxygenaza, Ribonucleotide-Reductaza, Catechol Dioxigenaza, Enzimele dependente de α-cetoacizi, Isopenicilin-N-Sintaza, Dioxigenazele, Monooxigenazele, natura centrilor activi şi mecanismele de activare ale dioxigenului. Ciclul Cytochrome P-450 şi modelul reacţiilor catalizate de acesta este amplu tratat.

Prof. A.Butler tratează în capitolul 13 Vanadiu Bromperoxidaza. Consacrarea unui capitol separat pentru această enzimă poate fi justificat de faptul că după Mo ionii de V sunt cei mai răspândiţi în ocean şi au o concentraţie cu un ordin de mărime mai mare decât ionii de Fe. Se prezintă caracteristicile principale ale enzimei, activitatea sa în reacţii de bromurare şi clorurare, cinetica proceselor şi consideraţii referitoare la mecanismele de reacţie.

În capitolul 14, elaborat de prof. J.A. Duire şi prof. J.A. Jongejan sunt descrise metaloenzimele a căror activitate este asociată cu cofactori chinonici. Este descris pe larg cofactorul PQQ (Piroloquinolin Quinona) şi enzimele asociate ca PQQ metanoldehidrogenaza, Glucoz - dehidrogenaza, Nitrilhidrataza, precum şi enzimele asociate cu cofactorul TPQ (Topaquinona) cum sunt Amin-Oxidazele şi cu cofactorul TTQ (Triptofan Triptofilquinona) Metilamin-dehidrogenaza.

Literatura citată la sfârşitul fiecărui capitol, însumează 1650 trimiteri bibliografice, până la nivelul anului 1992.

Cartea editată de Marcel Dekker Inc., într-o ţinută de excepţie, se adresează cadrelor didactice, cercetătorilor, inginerilor din producţie şi studenţilor din domeniul biochimiei, ingineriei chimice şi catalizei.

Dr. ing. GRIGORE POP

# Cronică

## AL IX-LEA SIMPOZION INTERNAȚIONAL DE USCARE IDS '94 - GOLD COAST - AUSTRALIA 1 - 4 AUGUST 1994

Simpozionul Internațional de Uscare - IDS '94 - s-a desfășurat la Gold Coast, Australia, 1994. Această manifestare științifică bienală, inițiată de prof. A.S. Mujumdar de la Mc Gill University - Montreal Canada, în anul 1978, a conferit operației de uscare a materialelor importanța deosebită în ansamblul operațiilor unitare; de asemenea a realizat dialogul științific între cercetători, oameni de știință, producători de utilaje de uscare și utilizatori din industrii diverse.

La IDS '94 peste 200 de persoane din circa 34 de țări au participat la lucrări și dezbateri pe tema cercetării și dezvoltării operației și utilajelor de uscare; printre aceste țări se numără constant și România, prin lucrările înscrise de catedra de Inginerie Chimică și colaboratorii acesteia din cadrul Universității Politehnica - București.

Lucrările științifice în număr de 160 au fost publicate în volumele Drying '94, Part A și B, Brisbane, editori A.S. Mujumdar, V. Rudolph, R.B. Keey, însumând un număr de 1402 pagini. Dintre acestea 119 lucrări au fost prezentate în comunicări orale în opt secțiuni astfel: concepte, hârtie, biomateriale, echipamente, industrială, lemn și simulare.

Lucrările au cuprins rezultatele cercetărilor experimentale și teoretice, ale modelării fizice și matematice a operației de uscare și a fenomenelor de transfer de impuls, energie și masă, care guvernează procesul și operarea utilajelor, simularea, conducerea cu calculatorul, tendințele ferme de dezvoltare industrială a echipamentelor de uscare, surse noi de energie utilizate în uscare, uscare de noi produse și materiale, interacțiune proces-calitate de produs etc.

O clasificare a cercetărilor prezentate poate fi făcută în funcție de:

- modalitatea de cercetare: generală, concepte, fundamentală, experimentală, tehnică, modelare, simulare;
- subiecte: concepte noi ("idendity drying card"), proprietăți de transport (coeficienți de difuziune, coeficienți de transfer termic și de masă), durata de staționare, cinetica uscării ( noi metode de determinare a curbelor de uscare, câmpuri de temperatură și umiditate în material în procesul uscării, calitatea produsului, surse de energie, uscare "curată", uscătoare cu tehnici combinate de uscare (strat fluidizat vibrat, strat fluidizat cu pompă de căldură, strat fluidizat cu agitare mecanică, uscătoare combinate convective și conductive pentru hârtie), tehnici de calcul (tehnica neuronală, metode numerice etc);
- natura materialului supus uscării: substanțe chimice, minerale, sticlă, materiale de construcție, ceramică, cărbune, produse farmaceutice, produse agricole, zahăr, bioproduse, produse alimentare procesate și neprocesate, lemn, hârtie, polimeri naturali și artificiali, textile;
- forma materialului supus uscării: particule și granule solide, solide poroase și medii poroase neconsolidate, solide neporoase, picături, filme, paste, geluri, suspensii, spume, medii bifazice defavorabile, materiale fibroase;
- surse de energie: aer, gaz inert în convecție forțată, vapori supraîncălziți, vid, radiații infraroșii și ultraviolete, microunde, frecvențe radio, câmpuri acustice, câmpuri electrice, plasmă, pompe de căldură, energie solară;
- tipuri de uscătoare: statice, cvasistatice, cu benzi, cu jet, cu strat fix, rotative, cu strat străpuns, cu strat fluidizat și/sau vibrat, strat fluidizat circulant, pneumatic, cu pulverizare, contact, fără aport de căldură, electroosmotice, uscătoare prin înghețare etc;
- uscare "curată" ("green drying"): fără emisiune în mediul înconjurător de substanțe volatile, praf și fără risc.

S-a remarcat intensificarea cercetărilor în direcțiile: metode pentru determinarea conținutului de umiditate, uscare și uscătoare cu vapori supraîncălziți, uscare și uscătoare cu pompă de căldură, uscare curată, uscarea materialelor sub formă de particule cu dezvoltarea de noi tipuri de uscătoare, comportarea materialelor în timpul uscării (contracție, menținere sau modificare de proprietăți fizice, chimice), interacțiune proces-calitatea produsului, tehnici intensive și combinate de uscare, tipuri de uscătoare pentru bioproduse, uscarea materialelor a căror umiditate este formată din mai mulți componenți volatili, controlul automat al uscării materialelor.

Lucrările de modelare a procesului de uscare se structurează în trei nivele:

- curbe de uscare din corelare date experimentale;
- modele intermediare (cu miez contractabil etc);
- modele complet dezvoltate (ecuaţiile de transfer de proprietate, cinetica uscării, cu generare internă de energie, prezenţa reacţiei chimice, modele matematice pentru analize entropice ale instalaţiilor de uscare).

Dintre tehnicile de contactare particule/granule solide-agent de uscare, stratul străpuns modificat şi stratul fluidizat modificat (vibrat, pulsat, agitat, cu jeturi) au constituit subiectul mai multor cercetări, iar pentru uscarea soluţiilor şi suspensiilor-uscarea prin pulverizare.

În secţiunile - bioproduse, lemn, hârtie - s-au tratat probleme specifice uscării acestor materiale, legate de structura acestora, de comportarea în timpul uscării, calitatea produsului, consumul de energie şi optimizarea proceselor.

Următorul Simpozion Internaţional IDS'96 va avea loc în istoricul oraş cu bogată tradiţie academică - Cracovia, Polonia între 30 iulie - 2 august 1996. Pentru informaţii suplimentare pot fi contactaţi:

IDS CHAIRMAN
Profesor Arun S. Mujumdar
Dept. of Chemical Engineering
McGill University
3480 University St. Montreal
Quebec, Canada, H3A 2A 7
Tel (514) 398-4273
Telecopy (514) 398 - 6678

LOCAL CHAIRMAN
Professor Czeslaw Strumillo
Faculty of Process Environmental Engng
Technical University of Lodz
ul. Wolczanska 175
90 - 924 Lodz
Poland
tel. fax (48 - 42) 364923
fax (48 - 42) 365663
E - MAIL IDS96 LODZ. P. LODZ. PL

Lucrările Simpozionului vor fi precedate de un curs scurt de uscare: Principii şi practică, în care vor conferenţia experţi cu recunoaştere internaţională din diferite părţi ale lunii.

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

## Stimaţi colaboratori,

● Vă informăm că începând cu anul 1994 manuscrisul articolului dvs., predat pentru publicare în Revista de Chimie sau Materiale Plastice, este considerat ca *bun de tipar*, redacţia asumându-şi responsabilitatea respectării acestuia.

● Revista de Chimie şi Materiale Plastice sunt realizate prin tehnoredactare computerizată. Pentru a se asigura o redare cât mai fidelă a materialelor dvs. vă rugăm ca manuscrisul trimis pentru publicare să fie însoţit de dischetă (preferabil). Textul poate fi introdus în următoarele programe:

A. Compatibile IBM

1. MS - DOS text
2. Rich text format (RTF)
3. Word Star de la 3.3 la 5.5
4. Word Perfect 5.0
5. Word Perfect 5.1 pentru MS - DOS
6. Word Perfect 5. x pentru Windows
7. Word for Windows 2.0
8. RFT - DCA
9. Windows Write 3.1
10. Windows Write 3.0
11. MS - DOS text only

B. Compatibile Macintosch

1. MacWrite II
2. Microsoft Word 5.1
3. ClarisWorks 2.0
4. MacWrite 5.0
5. Microsoft Word 3.0 - 4.0
6. FrameMaker 3.0

-sau documentul se poate salva sub forma:" text only" din orice alt program compatibil Mac.

● Redacţia noastră a trecut la ortografia cu "â" şi cu forma "sunt". În consecinţă rugăm colaboratorii noştrii ca la redactarea manuscriselor să ţină seama de aceste reguli.

● Dacă doriţi să fiţi cunoscuţi pe piaţa internă şi externă, apelaţi cu încredere la serviciile Societăţii Comerciale CHIMINFORM DATA S.A., care vă oferă permanent posibilitatea de a insera în paginile publicaţiilor tehnice Revista de Chimie şi Materiale Plastice, programe publicitare privind activităţile societăţii dumneavoastră.

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

***Subscriptions*** *can be made at the following address:*
*CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60*

***Subscription price*** *:US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
*US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice*

## PRODUCE ŞI LIVREAZĂ EN-GROS

★ PRODUSE PETROLIERE

Solvenţi

- Normal - hexan
- Benzine de extracţie
- White - spirit

Combustibili

- Benzină normală CO75
- Motorină
- Combustibil lichid uşor
- Combustibil marin greu

Bitumuri

- Bitum pentru drumuri
- Bitum pentru hidroizolaţii
- Bitumuri speciale
- Grund pentru protecţia conductelor metalice îngropate

★ CATALIZATORI

- Catalizatori pentru hidrofinare fracţiuni petroliere
- Catalizatori pentru sinteze organice
- Catalizatori pentru hidrogenare
- Catalizatori pentru purificare gaze
- Catalizatori pentru reformare benzine
- Catalizator zeolitic pentru izomerizare xileni
- Alumina de uscare

## DESFACE CĂTRE POPULAŢIE, PRIN STAŢIA PROPRIE DE DISTRIBUŢIE

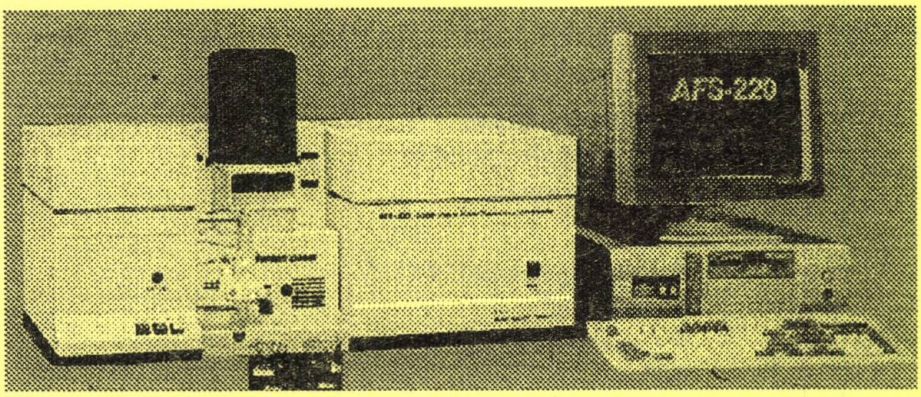
- BENZINĂ AUTO
- MOTORINĂ
- PIESE AUTO
- ACCESORII AUTO

*Relaţii suplimentare se pot obţine la :*

Vega S.A. Ploieşti România
2000 Str. Văleni nr. 146
Tel.: (4-097) 143 921, Fax: (4-097) 114 469, Telex: 019 291

海光儀器

# Haiguang Instrument




## Beijing Haiguang Instrument Company

**VI - 2000 AFS**

**Avantajele Spectrometrului de Fluorescenta Atomica VI - 2000 AFS**

| Elemente analizabile | Limita de detectie (g/mL) | Limita de identificare (g/mL) |
|---|---|---|
| As,Sb,Bi Hg,Se,Te | $1x10^{-11}$ | $1x10^{-10}$ |
| Sn,Ge,Pb | $1x10^{-10}$ | $1x10^{-9}$ |
| Hg(vapori reci) | $1x10^{-12}$ | $1x10^{-11}$ |

1. **Interferenţe spectrale minime;**
2. **Interferenţe chimice minime;**
3. **Reproductibilitate înaltă;**
4. **Sensibilitate mare;**
5. **Domeniu larg de liniaritate al răspunsului;**
6. **Analiza rapidă a probei.**

# Your Business Partner is:

**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 OKTATÁSÜGYI MINISZTÉRIUM

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

# METTLER TOLEDO

## *Vă oferă:*

- Sisteme industriale INGOLD de măsurare a pH - ului şi oxigenului dizolvat cu aplicaţii în toate domeniile
- Oxigenometre portabile de înaltă precizie

***prin:***

## O.F. SYSTEMS S.R.L.

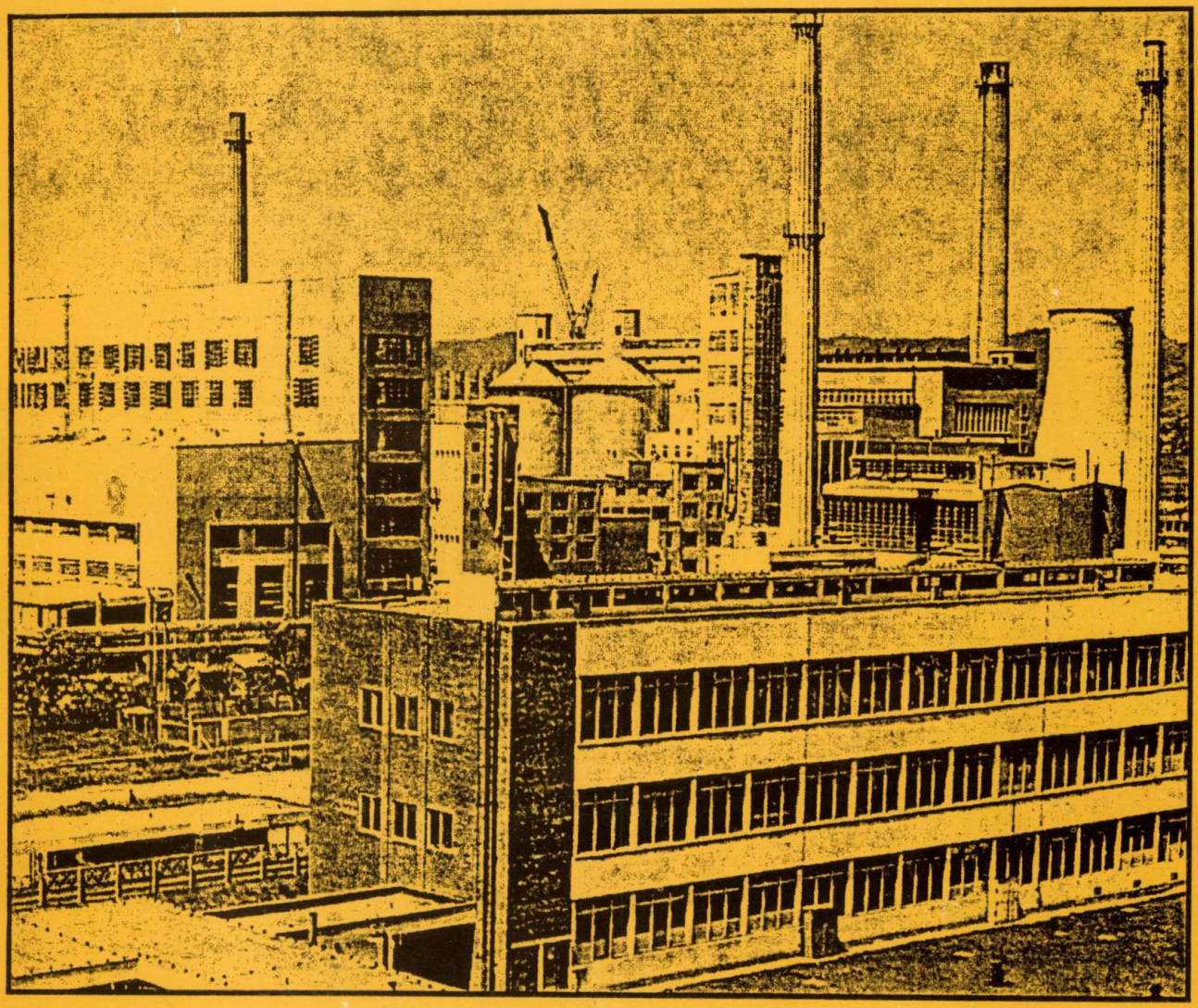

Str. AL. ŞERBĂNESCU nr. 25
(fostă BUJORULUI)
Bl. 7N, Et. 2, Sector 1
P.O.B. 52 - 5
Tel.:40-1-212.07.27
40-1-212.10.69
40-1-212.10.70

Fax:40-1-212.08.31


- Electrod specific pentru măsurarea pH - ului în carne
- Turbidimetre industriale şi de laborator

E 1446

noiembrie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(11) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING - MANAGEMENT

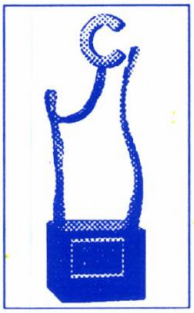
11 '94

# REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

EUROPE AWARD

BUCUREŞTI
Sintofarm® S.A.



INTERNATIONAL TROPHY
FOR QUALITY

# High quality products for 8 fields belonging to fine organic chemistry

## Medical drugs for human use and pharmaceutical substances:

Paracetamol
Piracetam
Scobutil
Phenacetin
Tolbutamide
Diclofenac
Phenylbutazone
Indometacin
Propranolol
Saprosan
Saccharin acid
Saccharin sodium
Nicotinamide

Antalcol
Sodium Cyclamate
Clofezone
Chloramine B
Chlorzoxane
Lidocaine Base
Meclophenoxate
Nipagin
Nipasol
Methyl Salicylate
Sulphaquinoxaline acid
Sulphaquinoxaline sodium
Piperazine Adipate

ROMENER® a new psychoenergizing and anticonvulsion drug.

## Liquid detergents:

Concentrated detergents - SINTODET® for dishes, light duty, windows, carpets, cars.
Detergents with disinfection activity - FORDET®, CLORDET®

**In 1994 SINTOFARM will produce a new generation of detergents with desinfection activity based on BAYER disinfection active matter.**

- Optical Brightener - STRALEX® for cellulosic fibres detergents and paper
- Epoxy - Resins - DINOX®
- Polyurethanes - NADOLSIN® for synthetic leather
- Adhesivs for paper, glass, plastic materials
- Brighteners for electroplating industry

BUCUREŞTI
Sintofarm® S.A.

**SINTOFARM S.A.**
Str. Ziduri între vii, nr. 22
72293 BUCUREŞTI, 2

Telefon: 635.05.40
635.02.40
Fax: 635.17.15
Telex: 011580

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

noiembrie 1994
vol. 45, pag. 935 - 1036
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (11) 935 - 1036 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, TEODOR ENESCU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

11


| | | |
|---|---|---|
| C.I.SIMIONESCU | 939-940 | Radu Cernătescu, slujitor al învăţământului şi ştiinţei româneşc- 100 de ani de la naştere- |
| M.L.ARSENE şi S.NICULESCU | 941-950 | Biocataliza în medii neapoase - fundamentare teoretică şi practică. II. Selecţia solvenţilor organici |
| G.BOZGA, I.SĂNDULESCU şi A.WOINAROSCHY | 951-959 | Estimarea parametrilor cinetici pentru procese catalitice cu dezactivare. Aplicaţii la izomerizarea *m*-xilenului |
| C.DĂESCU, H.IOVU, Z.STANOIEV şi I.MACARIE | 960-964 | Agenţi de dispersie rezolici |
| I.BOC, I.MACARIE şi R.PALEA | 965-969 | Coloranţi reactivi chinoxalinici.I. Sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic |
| R.VÂLCEANU, N.VÂLCEANU şi T.DEHELEAN | 970-972 | Înlocuitorii de sânge - emulsii pe bază de compuşi organici fluoruraţi. I. |
| M.GAVRILESCU, R.V.ROMAN, V.EFIMOV şi L.CÂRLIGEANU | 973-978 | Aspecte privind transferul de masă al bioxidului de carbon în lichide de biosinteză |
| V.BOLOGA, I.SURDU şi E.DANCIU | 979-983 | Echilibru lichid-lichid în sistemul ternar toluen-epiclorhidrină - etilenglicol |
| A.CĂLUŞARU, E.PRINCZ şi A.NIMARĂ | 984-987 | Efecte izotopice cinetice în reacţia de disproporţionare a uraniului (V) în $H_2O$ şi $D_2O$ |
| D.KOVACS şi C.CRISTEA | 988-999 | Tehnici RMN moderne folosite în determinarea structurii compuşilor organici |
| A.DĂNEŢ, V.DAVID şi M.OANCEA, | 1000-1006 | Dispozitiv de analiză în flux cu injectare hidrodinamică. Determinarea vitaminei C |
| S.CREŢU şi Ş.MANEA | 1007-1012 | Posibilităţi de reducere a efectelor poluante determinate de unele instalaţii în care se produc halogenalcani (ene) |
| A.PAVEL, D.POPESCU şi M.MIHĂILESCU | 1013-1023 | Analiza teoretico-experimentală a stărilor de solicitare privind un rezervor sferic de 600 $m^3$ pentru hidrogen gazos (I) |

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ: PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ŞI MEDICAMENTE NATURALE NOI

Biotehnologie 1024 • Conjunctură economică 1034 • Cronică 1033 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 1031

# CONTENTS

C.I.SIMIONESCU
**Radu Cernătescu-One Hundred Years from His Birth-** 939

M.L.ARSENE , S.NICULESCU
**Biocatalysis in Non-Aqueous Media-Theoretical and Practical Substantiation. II. Organic Solvents Selection** 941

GR.BOZGA, I.SĂNDULESCU,A.WOINAROSCHY
**Kinetic Parameters Estimation for Catalytic Processes Involving Deactivation. Application in m-Xylene Isomerization** 951

C.DĂNESCU, H.IOVU, Z.STANOIEV, I.MACARIE
**Resol Dispersants** 960

I.BOC, I.MACARIE, R.PALEA
**Reactive Quinoxaline Dyes.I. 2,3-Dihydroxy-Quinoxaline-6-Carboxylic Acid Synthesis** 965

R.VÂLCEANU, N.VÂLCEANU , T.DEHELEAN
**Blood Substitues - Emulsions Based on Organic Fluorinated Compounds.I.** 970

M.GAVRILESCU, R.V.ROMAN,V.EFIMOV, L.CÂRLIGEANU
**Some Aspects Concerning the Carbon Dioxide Mass Transfer in Biosynthesis Liquids** 973

V.BOLOGA, I.SURDU, E.DANCIU
**Liquid-Liquid Equilibrium in the Toluene-Epichlorhydrin - Ethyleneglycol Ternary System** 979

A.CĂLUȘARU, E.PRINCZ, A.NIMARĂ
**Kinetic Isotopic Effects in the Reaction of Uranium Disproportionation (V) in $H_2O$ and $D_2O$** 984

D.KOVACS , C.CRISTEA
**Modern, RMN Techniques Used in Determining the Organic Compounds Structure** 988

A.DĂNEȚ, V.DAVID, M.OANCEA
**On-line Analysis Device with Hydrodynamic Injection into the Flux. C-Vitamin Determination** 1000

S.CREȚU și Ș.MANEA
**The Possibility of reducing Several of the Polluting Effects from Some Halogenated Alkanes (Alkenes)Producing Plants** 1007

A.PAVEL, D.POPESCU, M.MIHĂILESCU
**Theoretical-Experimental Analysis of the Stress-States for a 600 cu. m. Spherical Tank for Gaseous Hydrogen (I)** 1013

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

C.I.SIMIONESCU
**Radu Cernătescu-100 ans depuis la maissance-** 939

M.L.ARSENE, S.NICULESCU
**La biocatalyse dans les milieux non-aqueux-consolidation théorique et pratique. II. La sélection des solvants organiques.** 941

Gr.BOZGA, I.SĂNDULESCU , A.WOINAROSCHY
**L'estimation des paramètres cinétiques pour les processus catalytiques à désactivation. Applications à l'isomérisation de m-xylène** 951

C.DĂNESCU, H.IOVU, Z.STANOIEV , I.MACARIE
**Agents de dispersion resoliques** 960

I.BOC, I.MACARIE, R.PALEA
**Colorants réactives quinoxaliniques.I.La synthèse de l'acide dihidroxiquinoxaline-6-carboxylique** 965

R.VÂLCEANU, N.VÂLCEANU, T.DEHELEAN
**Substituts de sang-émultions sur base de composés fluorurés** 970

M.GAVRILESCU, R.V.ROMAN,V.EFIMOV, L.CÂRLIGEANU
**Aspects concernant le transfert de masse du bioxyde de carbon dans le liquide de biosynthèse** 973

V.BOLOGA, I.SURDU, E.DANCIU
**Équilibre liquide-liquide, dans le système ternaire toluène-épichlorhydrine-éthylèneglycol** 979

A.CĂLUȘARU, E.PRINCZ , A.NIMARĂ
**Effects isotopiques cinétiques dans la réaction de disproportionation d'uranium (V) dans $H_2O$ et $D_2O$** 984

D.KOVACS , C.CRISTEA
**Techniques RMN modernes utilisées pour la détermination de la structure des composés organiques** 988

A.DĂNEȚ, V.DAVID, M.OANCEA
**Dispositives d'analyses en flux à injection hydrodynamique. La détermination de la vitamine C** 1000

S.CREȚU și Ș.MANEA
**Possibilités pour la réduction des effets de la pollution provoquée par les instalations qui produisent halogenalcans** 1007

A.PAVEL, D.POPESCU, M.MIHĂILESCU
**L'analyse théorique-expérimentale des états de sollicitation, concernant un réservoir sferique de 600 $m^3$ pour hydrogène gazeux** 1013

**Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s'addresser a:**
**Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# INHALT

C.I.SIMIONESCU
**Radu Cernătescu-Hundert Jahre seit der Geburt-** 939

M.L.ARSENE , S.NICULESCU
**Biokatalyse in unwässrigen Medien - Theoretische und praktische Begründung. II. Die Auswahl der organischen Lösungsmittel** 941

Gr.BOZGA, I.SĂNDULESCU, A.WOINAROSCHY
**Einschötzung der kinetischen Parameter für die katalytischen Prozesse mit Aktivitätverlust. Anwendungen bei der Isomerisation von m-Xylol** 951

C.DĂESCU, H.IOVU, Z.STANOIEV , I.MACARIE
**Resolische Dispersionsmittel** 960

I.BOC, I.MACARIE, R.PALEA
**Chinoxalinreaktivfarbstoffe.I. Die Synthese der 2,3-dihydroxy-chinoxalin-6-carboxylsöure** 965

R.VÂLCEANU, N.VÂLCEANU ,T.DEHELEAN
**Blutersätzer - Emulsionen auf der Grundloge von organischen Fluorwerbindungen** 970

M.GAVRILESCU, R.V.ROMAN,V.EFIMOV, L.CÂRLIGEANU
**Die Aspekte der Massenübertragung des Kohlendioxyds in den Biosyntheseflussigkeiten** 973

V.BOLOGA, I.SURDU , E.DANCIU
**Das Gleichgewicht Flussigkeit - Flussigkeita im dreigliedrigen System: Toluol-Epichlorhydrine-Äthylenglykol** 979

A.CĂLUȘARU, E.PRINCZ, A.NIMARĂ
**Die kinetisch-isotopische Effekte bei der Disproportionierung des Urans (V) in $H_2O$ und $D_2O$** 984

D.KOVACS, C.CRISTEA
**Moderne RMN Techniken zur Bestimmung der Struktur von organischen Verbindungen** 988

A.DĂNEȚ, V.DAVID, M.OANCEA
**Vorrichtung für Flußanalyse mit hydrodynamischem Einspritzen. Bestimmung der C-Vitamin** 1000

S.CREȚU și Ș.MANEA
**Moglichkeiten zur Verminderung der von den Halogenalkanen herstellenden Anlogen verusachten Unreinigungseffekte** 1007

A.PAVEL, D.POPESCU, M.MIHĂILESCU
**Die Teoretisch-experimentelle Analyse der Beanspruchungslagen für einen 600 $m^3$ gasartiger Wasserstoff umfassenden Behälter.(I)** 1013

**Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

К. И. СИМИОНЕСКУ
**Раду Чернэтеску-100 лет от рождения-** 939

М.Л. АРСЕНЕ, С. НИКУЛЕСКУ
**Биокатализ в неводных растворах теоретическое и практическое обоснование. Ш. Выбор органических растворителей.** 941

Г. БОГЗА, И.. СЭНДУЛЕСКУ, А. ВОИНАРОСКИ
**Определение кинетических параметров для каталитических процессов с дезактивацией. Накладки на изомеризации м- ксилена.** 951

К. ДЭЕСКУ, Х. ЙОВУ, З. СТАНОЙЕВ, И. МАКАРИЕ
**Резольные рассеивающие агенты.** 960

И. БОК, И.. МАКАРИЕ, Р. ПАЛЕА
**Хиноксалиновые реактивные красители.** 965

Р. ВЭЛЧЕАНУ, Н. ВЭЛЧЕАНУ, Т. ДЕХЕЛЕАН
**Заменители крови-эмулсии на основе фторированных органических соединений.** 970

М. ГАВРИЛЕСКУ, Р.В. РОМАН,В.ЕФИМОВ, Л. КЭРЛИДЖЕАНУ
**Аспекты относительно массообмена углекислоты в биосинтезных жидкостях** 973

В. БОЛОГА, И.. СУРДУ, Е. ДАНИЧУ
**Равновесие жидкость жидкость в тройной системе толуол-эпихлоргидрин-этиленгликоль.** 979

А. КЭЛУШАРУ, Е. ПРИНЦ, А. НИМАРЭ
**Изотропические кинетические эффекты в реакции диспропорционирования урана в $H_2O$ и $D_2O$** 984

Д. КОВАЧЬ, К. КРИСТЕА
**Современные техники RMN использованные для органических соединений.** 988

А. ДЭНЕЦ, В. ДАВИД, М. ОАНЧЕА
**Поточное усройство анализа с гидродинамическим впрыскиванием.Определение витамина С.** 1000

С. КРЕЦУ, Ш. МАНЕА
**Возможности ослабления загрязненных эффектов от нескольких галогенпройзводящих установок.** 1007

А. ПАВЕЛ, Л. ПОПЕСКУ, М. МИХЭИЛЕСКУ
**Опытно-теоретический анализ напряжённого состояния относительно сферического сборника,ёмкостью 600 $m^3$ ,для газообразного водорода.** 1013

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

**Revista noastră continuă popularizarea preocupărilor și realizărilor specialiștilor firmei "HOFIGAL" privind valorificarea unor plante din flora spontană indigenă, precum și a unor plante de cultură.**

**Sunt prezentate îndeosebi plante de interes terapeutic, în actualitate pe plan mondial, reliefându-se principiile active existente, modul lor de identificare, dozare și izolare și se fac corelări între acestea și activitatea lor terapeutică.**

**Urmărind noua noastră rubrică, veți descoperi, cu siguranță, valoroase sugestii de îmbunătățire a sănătății dvs., prin utilizarea de medicamente exclusiv naturale, netoxice și la îndemâna oricui.**

**Toate acestea din farmacia *Domnului*.**

# Plante, principii active și medicamente naturale noi

## VALERIANA

Specie ierbacee, perenă, Valeriana sau Odoleanul este o plantă din familia Valerianaceae, care apare frecvent în flora spontană, dar se și cultivă în scopul utilizării sale la obținerea unor interesante medicamente. îndeosebi sedative.

Sunt cunoscute multe subspecii de Valeriană, diferite între ele botanic prin numărul de cromozomi. Printre acestea se menționează de obicei: Valeriana oxaltata, angustifolia, collina, sambucifolia, officinalis și wallichii [1-3].

La noi este răspândită Valeriana officinalis. Florile sale mici, albe sau roz-liliachii parfumează, cu mirosul lor caracteristic, poienele pădurilor colinare umede și malurile cursurilor de apă.

În scopuri terapeutice se folosește rădăcina de Valeriană (Radix Valerianae sau Rhizoma Valerianae cum radicibus) recoltată după uscarea părții aeriene toamna sau primăvara.

Întrebuințată încă din evul mediu în scopul parfumării interioarelor, apoi ca medicament profilactic împotriva ciumei, rădăcina de Valeriană a început să fie utilizată ca sedativ abia în secolul XVII.

Obiect al multor studii și cercetări în întreaga lume, identificarea principiilor active existente în rădăcina de Valeriană și corelarea acestora cu diferite acțiuni terapeutice este încă în actualitate[4].

Conținutul în ulei volatil al rădăcinilor de Valeriană, aprecierea cantitativă a substanțelor solubile în alcool, cerințe menționate de obicei în Farmacopee [5], reprezintă o indicație grosieră. Metode analitice complexe incluzând tehnici moderne de cromatografie în strat subțire [6,7], de gaze [8] și lichide de înaltă performanță [9,10] cuplate cu spectrometre de masă [11-13], sau cu tehnici de rezonanță magnetică nucleară [14] permit identificarea și dozarea diferențiată a unor întregi serii de compuși.

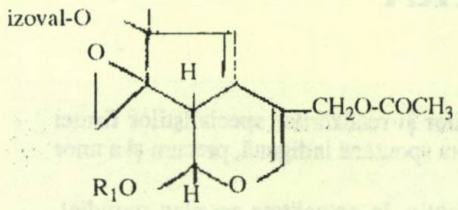
Extrem de dependent de subspecia recoltată, de condițiile de dezvoltare a plantei, de metoda de izolare, uleiul de Valeriană s-a dovedit a fi un amestec extrem de complex, un principal constituent fiind substanțele cu structură terpenică. Produșii cu structură terpenică din uleiul de Valeriană aparțin unor diferite clase de compuși organici, printre care se menționează [3,4]:

- hidrocarburi: bornilen, alfa, beta pinen, α,γ terpinen, limonen, miricen, camfen, β bisabolen, cariofilen,β γ valen etc.
- alcooli: borneol, citronelol, α terpineol, alcool cumilic, criptofauronol, elemol, alcool kessilic, neurolidol și alcoolic paciulic.
- eteri: etermetilcarvacrilic, metoxitimol, 1,8 cineol și kessan.
- derivați carbonilici: camfor, mirtenal, piperitonă, jaurinonă, valeranonă și valerenal.
- esteri: acetat de bornil, izovalerianat de bornil, acetați de carvacril, citronelil, Z și E valerenil - citronelat de metil și hexanoat de citronelil.

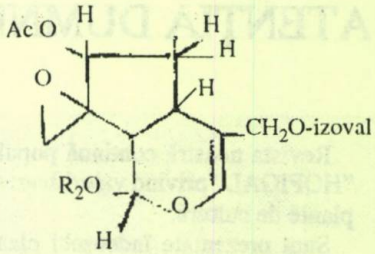
La aceste substanțe cu structură terpenică existente în uleiul de Valeriană, se mai adaugă compuși volatili cum sunt: acetofenonă, β ionona și dehidroionona, izovalerianat de metil, amil, eugenil și izoeugenil, hexanoat de benzil și linoleat de metil și etil.

În afara uleiului volatil din rădăcina de Valeriană au mai fost izolați prin extracții selective în mediu acid, neutru sau alcalin [15] în prezență de solvenți [16] alți compuși cum sunt: acizii formic, aceticbutiric, valerianic, izovalerianic, malic, izoferulic, behenic, valerenolic, clorogenic și cafeic, alături de substanțe rezinoase și substanțe cu structură terpenică.

Cercetări mai aprofundate au identificat în rădăcina de Valeriană o clasă de esteri izovalerianici cu structură terpenoidică, având un nucleu de tip iridoidic [17]. Constituiți dintr-un inel piranic condensat cu un ciclu pentaenic substituit cu un ciclu epoxidic, iridoizii din rădăcina de Valeriană au primit denumirea de valepotriați sau valtrați. Câțiva din cei mai importanți sunt: valtratul, acevaltratul, dihidrovaltratul, izovaloxi-hidroxi-dihidrovaltratul sunt prezentați în cele ce urmează.




$R_1$=izoval (valtrat) acetoxiizoval (acevaltrat)




$R_2$=izoval (dihidrovaltrat izovaloxi-hidroxidihidrovaltrat)

Datorită structurii lor, îndeosebi a inelului epoxidic, valepotriații sunt substanțe termolabile, instabile mai ales în mediu alcalin. Ca urmare a încălzirii lor și deschiderii inelului epoxidic rezultă compuși cu structură 4,7 dimetilciclopentapiranică denumiți baldrinali sau valerianali de culoare galbenă.

Datorită nucleului piranic, valepotriații pot forma cu acizii săruri de piridiu intens colorate (albastru, roșu, violet) reacție care servește pentru identificarea acestora prin cromatografie în strat subțire

Prezenți cu precădere în rădăcina de Valeriană valepotriații nu rămân de regulă în preparatele, tincturile sau extractele moi de Valeriană din cauza instabilității lor.

Cercetări legate de biosinteza valepotriaților au arătat că aceștia se formează în plantă pornind de la geraniol și citral, care se transformă în structuri pseudociclice și apoi ciclizează la nuclee iridoidice [18].

Pe lângă valepotriații conținând grupări esterice s-au identificat și iridoide de tip glicozidic (valerosidatum) sau substituie cu halogeni (valeclorură, valeridină).

Legat de interesul pentru valepotriați au fost efectuate încercări de obținere ale acestora prin culturi celulare [19,20].

O altă categorie de compuși identificați în rădăcina de valeriană sunt compuși cu caracter bazic de tip alcaloidic, izolați ca săruri cristaline: actinidină, valerianină, și valerianona.

O mențiune deosebită trebuie făcută pentru un alt compus și anume piril-α-metilcetonă. Acesta a fost izolat din rădăcina de Valeriană și considerat, într-o anumită perioadă, ca principal principiu activ sedativ în rădăcina de Valeriană[21]. Cercetările ulterioare [22] au dovedit însă că acest compus, deși are o acțiune sedativă remarcabilă, este un produs de degradare a alcaloizilor din Valeriană.

Au mai fost de asemenea izolate din Valeriană colină, amida acidului izovalerianic, enzime, zaharoză și amidon.

În fracțiunea lipidică s-au identificat acizi grași stearic, arahic, linolic și β-sitosterol liber și esterificat.

Rădăcina de Valeriană conține extrem de mulți componenți, compoziția extractelor de valeriană fiind foarte complexă.

În dorința de identificare a celui mai important principiu activ existent în Valeriană atenția cercetătorilore a fost atrasă în diferite perioade de izovalerianatul de bornil, piril - metilcetonă și mai recent de valepotriat. Dar nici una din aceste principii active nu egalează acțiunea terapeutică a întregului drog.

Numărul următor al rubricii noastre va aduce în atenția dumneavoastră corelări efectuate între principiile active menționate și activitatea lor farmacologică, ca și posibilitățile practice de utilizare a extractelor de Valeriană.

**Bibliografie**


1. CRĂCIUN,F., Ghidul plantelor medicinale uzuale, JECOTRADING S.A., București, 1991, p.196
2. CIULEI,I., Plante medicinale-Fitochimie și fitoterapie, vol.II, Ed. Medicală, București, 1993, p.170
3. PĂUN,E. , Tratat de plante medicinale și aromatice cultivate, vol. II, Ed. Academiei, București, 1986
4. BODEA,C., Tratat de biochimie vegetală, vol.IV, Editura Academiei, București, 1982, p.392
5. *** Farmacopeea Română, ediția a X-a, Ed. Medicală, București, 1993, p.964
6. SCHIMMER,O., Pz. Wiss., **5**, nr.1, 1992, p.31
7. SCHIER,W., Dtsch. Apoth.Ztg., **129**, 1989, 1640
8. MORVAI,M., Chromatographia, **25**, nr.1, 1988, p.37
9. KHANDZHIEVA,N., F.E.C.S. Ind. Conf. Chem. Biotehnol. Biol. Act. Nat. Prod. 3-rd., **4**, 409, V.H.C. Weinheim Fed. Rep.Germ. 1985 (Publ.1987); cf. C.A. **110**, 121508v, 1989
10. NISSEN,H.P., GIT Fachz.Lab. **31**, nr.4, 1987, p.293; cf. C.A. **107**, 83972v, 1987
11. HOUGHTON,P.J., J. Etnopharmacol. **22**, nr.2, 1988, p.121
12. KONOWALOVA, O.A., Pharm. Zh., **25**, nr.5, 1991, p.63
13. KHANDZHIEVA,N., Planta med. ,**53**, nr.2,1987, p.198; cf. C.A. **107**, 46387n, 1987
14. LIN LEE JUIAN, Pharm.Res., **8**, nr.9, 1991, p.1094
15. STOLL,A., Helv.Chim.Acta., **40**, 1957, p.1205
16. KREPINSKI J., Tetrahedron Lett., **9**, 1960, p.9
17. THIES,P.W., Tetrahedron, **29**, 1973, p.3213
18. HOZL,J., Arzneim. Forsch., **34**, N/1, 1984, p.4
19. FOERSTER,W., Z.Naturforsch.C. Biosci., **42**, nr.1, 1987, p.33; cf.C.A.**106**, 194745x, 1986
20. VIOLON, C., J.Nat. Prod., **47**, nr.6, 1984, p.934
21. CIONGA,E., Pharmazie, **16**, 1961, p.43
22. CHAPELLE, J.P., Plant. med. phitoter, **6**, 1968, p.91


LILIANA MANEA

CRISTOFOR I. SIMIONESCU

# RADU CERNĂTESCU, slujitor al învățământului și științei românești.

## - 100 de ani de la naștere -

Cinstirea memoriei academicianului Radu Cernătescu, unul din marii chimiști ai țării reprezintă o datorie de conștiință, nu numai pentru elevii săi de la Universitatea "Al. I. Cuza" și Politehnica "Gh. Asachi" din Iași, ci deopotrivă pentru descendenții lor, câtă vreme faptele înaintașilor și opera acestora se vor bucura de prețuire și vor constitui făclia purtată prin generații de slujitori ai învățământului și științei românești.

Adresez acest discurs public în ziua de 17 august 1994, când s-au împlinit 100 de ani de la nașterea sa, cu emoție firească de fost discipol la disciplina de Chimie Anorganică și Analitică a Facultății de Chimie Industrială din Iași.

Locuia în casa lui Petru Poni, din strada Mihail Kogălniceanu, astăzi Muzeul de Chimie, care poartă numele celor doi savanți.

Îl știu de prin 1935, când, îndreptându-se în fiecare dimineață spre Universitate, cu mers mărunt și fără prea multă grijă pentru înfățișarea exterioară, parcurgea zona de interes a copilăriei mele.

Nu bănuiam că în mintea și sufletul ființei modeste, delicate, sălășluiau atâta frământare și înaltă învățătură, că după trecerea vremii îl voi omagia cu respectul datorat "celui mai omenos intelectual din câți am cunoscut".

Îl revăd, cu imaginea vie, proaspătă, a primului contact.

Era în toamna anului 1939, în amfiteatrul de chimie al Universității din Iași, unde gălăgioși, așteptam prima prelegere de chimie anorganică. A intrat, însoțit de câțiva colaboratori, îmbrăcat în haine negre, puțin adus de spate, cu figură de maestru - ochelarii cu multe dioptrii făceau ochii și mai expresivi, iar pletele completau unicitatea personajului - cel pe care l-am admirat ulterior întreaga promoție pentru erudiția și poziția umanistă, profund democratică.

Cu glas stins, abia perceptibil, a început să ne vorbească, fără a ne privi direct. Într-o atmosferă care s-a încins treptat, am intuit că meseria ce ne-o alesesem are adâncimi nebănuite. După o oră și jumătate - atâta ținea cursul - eram cuceriți; formulele chimice ne deveneau familiare, iar profesorul, numai spirit, uitase cu totul de înfățișare sa. După trecerea anilor, am realizat, mai corect, cât de mare i-a fost contribuția la formația noastră profesională și cetățenească. Cu indiscreția proprie vârstei, am aflat, în câteva săptămâni, că este celibatar convins, că iubește muzica clasică și cântă ore întregi la pian, că ajută pe cei săraci cu o mare parte din salariu, că are afecțiune pentru animale și multe altele. În investigațiile noastre ne-a ajutat și presa. Într-o notiță, "Formula magică", gazeta "Lumea" scria: "Profesorul de analitică dl. Radu Cernătescu, pozitivist prin ocupație, este un sentimental prin atitudine și temperament. Se apropie de universul pe care-l studiază în adâncimile lui, printr-o afectivitate ce ține tot atât de mult de adevăr cât și de dragoste. Este îndrăgostit de toată lumea. În ordinea crescândă, sau descrescândă - cum vroiți - eruditul chimist iubește fără excepție: oamenii, animalele, florile și nu mai puțin îndrăgește substanțele minerale pe care le "cultivă" în laboratorul său de analiză... Figura-i originală este mărturie a lipsei de artificialitate. Atât respectă el natura încât socotește ca tiranică până și intervenția foarfecilor. Păstrează și acum o vagă

Acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR I. SIMIONESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" - Iași

admirație de frate mai mic maestrului legendar Samson împodobit cu cele mai miraculoase plete. Acceptând natura tel quelle, nu poate admite tirania unora contra altora. Îi repugnă așezarea artificială a oamenilor în categorii și straturi sociale diverse. Din chimie a învățat și s-a convins că oamenii ca și atomii au aceeași pondere și exercită funcțiuni echivalente în masa organică și socială. Chimia analitică l-a făcut pe dl. Radu Cernătescu să constate cât de greșite sunt combinațiile societății de azi. Știința iscoditoare și inovatoare l-a făcut revoluționar."

Ca și mulți alți cărturari ai Iașilor, acest fiu de judecător din Huși, s-a format la liceul național; era nepot de mamă a lui Petru Poni.

În Universitate urmează, la Facultatea de Științe, cursurile secției fizico-chimice și devine licențiat în anul 1916, numai după trei ani de la terminarea liceului. Radu Cernătescu este produsul integral al școlii românești. Își susține doctoratul în țară, lucru mai puțin la modă, în 1920, și devine curând conferențiar, apoi profesor de chimie analitică. La moartea lui Nicolae Costăchescu, în 1940, este chemat la catedra de chimie anorganică, pe care o conduce, cu erudiție și devotament, până în ultima clipă a vieții. Între timp predă câțiva ani paralel, chimie fizică și analitică la Școala Politehnică "Gh. Asachi".

Mă voi strădui să desprind, din bogăția de fapte și exemple ale acestui savant, pe cele mai semnificative, care-l impun în galeria marilor dascăli și cetățeni ai Iașilor.

Opera, concentrată în peste 80 de lucrări originale, privește chimia substanțelor complexe, analiza chimică, chimia fizică și biologică. Ea a fost realizată în aproape patru decenii de muncă asiduă și este fructul propriei strădanii experimentale. Primele sale publicații, de chimie fizică, sunt cuprinse în teza de doctorat "Legea lui Dalton aplicată la soluții concentrate". S-a ocupat de asemenea cu studiul potențialelor metal-lichid, precum și de influența unor săruri asupra solubilității apei în fenol.

În chimia analitică elaborează metode originale cum sunt cele de dozare a sulfocianurii de argint, a cadmiului, cobaltului, bromaților și piridinei în combinație cu săruri metalice. Imaginează reacții specifice pentru acidul azotic, azotați, molibdați, alcaloizi etc., cu implicații în industria chimică sau metalurgică.

Interes constant a probat Radu Cernătescu pentru progresul chimiei combinațiilor coordinative, școala științifică inițiată la Iași de N. Costăchescu, împreună cu elevii săi Gh. Spacu și Raluca Ripan. El dezvoltă studii asupra influenței metalului generator și al grupelor coordinative asupra proprietăților combinațiilor complexe și arhitecturii lor.

Extrem de valoroase sunt lucrările asupra derivaților halogenați ai bazelor cu azot în nucleu, care au condus la obținerea unor variante nepatogene ale bacilului Koch. De asemenea, îi aparține introducerea metodei polarografice de analiză, atât în cercetare, cât și în laboratoarele uzinale din țara noastră. Care sunt trăsăturile fundamentale ale activității sale științifice? Oricine îi analizează publicațiile remarcă tendința prelungirii cercetării până la aplicații, multilateralitatea obiectivelor, sobrietatea stilului și conchide că se găsește în fața unui creator tumultuos. Personalitatea științifică de necontestat a fost recunoscută de vechea Academie, care l-a ales membru corespondent. În 1948 a devenit membru titular al acestui for, iar mai târziu, al Academiei Ungare de Științe. Nețărmurită credință și mare patimă a dovedit Radu Cernătescu față de vechea capitală a Moldovei. Deși foarte bolnav, a luptat pentru înființarea Filialei Academiei, al cărui prim președinte a fost, și are meritul nepieritor de a fi pus bazele Institutului de Chimie care poartă numele lui Petru Poni. Mulțumirea acestei realizări iradia din Radu Cernătescu, cu ocazia inaugurării primei aripi a clădirii institutului, la 7 iunie 1957. Acesta era darul pe care-l lăsa generațiilor viitoare de chimiști, îndemnul lui pentru transformarea Iașilor într-o mare cetate a chimiei românești.

Sub aspect social-politic, Radu Cernătescu a fost un visător, onest în convingeri și atitudini, militant consecvent pentru nonviolență și armonie între clasele sociale.

După cel de-al doilea război mondial, deși cu sănătatea șubredă, el găsește suficiente resurse spre a se situa în fruntea intelectualilor ieșeni, care își dedicau toate forțele refacerii țării din ruină și reanimării vieții universitare.

Pilduitoare a fost viața acestui destoinic dascăl, neîntrecut cercetător și convins democrat.

Îmi stăruie în amintire, cu prospețimea faptelor care mișcă sufletul în adâncuri, ultima noastră discuție din preziua plecării sale la Paris, spre a fi operat de cancer, cu presentimentul despărțirii definitive. M-a rugat să lupt în continuare, să-mi devină proprii idealurile cărora i s-a devotat, să nu dezarmez în fața greutăților, oricât de mari ar fi, să înțeleg că ne prelungim existența trecătoare prin elevi și prin operă, și a cântat la pian a cincea simfonie a lui Beethoven.

S-a stins din viață la 17 ianuarie 1958, la Paris și a fost înmormântat la Iași în cimitirul Eternitate, unde odihnește alături de Petru Poni și alți membri ai familiei sale.

MELANIA-LILIANA ARSENE
STELIAN NICULESCU

# Biocataliza în medii neapoase - fundamentare teoretică şi practică

## II. Selecţia solvenţilor organici

C.Z: 573.6 : 541.128

*The aim of this paper is to review, based on the literature data, one of the most important problems in non-aqueous biocatalysis, namely to understand the factors that govern the optimal organic solvent selection for one particular biocatalytic process, and to establish a quantitative correlation between the solvent properties and the biocatalyst activity. In the case of water-miscible solvent it is assumed that the least unfavourable effect will be produced by the solvents that possess the ability to maintain solvophobic interactions to a sufficient degree. In the case of water-immiscible solvents, the main selection principles are discussed: partition of reagents between phases, solvent polarity and solubility, denaturation capacity, effects on equilibrium position and the optimization of biocatalysis in a particular system (reverse micelles). Finally a technique for the quantitative measurement of the "water-stripping" and its correlation with different characteristic parameters of solvents (hydrophobicity, solvent dielectric constant, molar solubility of water) are presented.*

Folosirea solvenţilor organici ca mediu de reacţie a mărit în mod spectaculos diversitatea domeniilor de utilizare a catalizei enzimatice, devenind una dintre cele mai noi şi interesante tendinţe în biotehnologia modernă [1]. Cu excepţia ligazelor, multe enzime din toate clasele de reacţie sunt active în medii organice sau predominant organice [2]. Acţiunea enzimelor în aceste medii aparent anormale nu este, totuşi, atât de surprinzătoare cum pare a fi la prima vedere, deoarece, în starea lor naturală, multe enzime sunt asociate cu elemente celulare mai mult sau mai puţin apolare, în special membrane. De aceea, micromediul strict apos, puternic polar, poate fi în multe cazuri mai ostil faţă de biocatalizator, având ca rezultat reducerea activităţii catalitice, a specificităţii şi/sau a stabilităţii, comparativ cu un mediu mai puţin polar.

Noţiunea de strat de hidratare nedistorsionat - ca o precondiţie pentru funcţionarea cu succes a enzimelor în mediu neapos - a fost sugerată de mulţi ani, în prezent fiind general acceptată, iar relaţia dintre hidratarea enzimatică şi activitatea enzimatică este cunoscută [3]. În absenţa apei, cataliza enzimatică ar fi imposibilă, dar, din fericire, deshidratarea completă a enzimelor este dificilă. Apa reziduală este strâns legată de molecula de enzimă, având o mobilitate foarte redusă, ceea ce are ca rezultat creşterea hidrofobicităţii şi reducerea capacităţii de a participa la formarea de legături de hidrogen [4,5].

Datorită interesului deosebit acordat enzimologiei în medii neapoase, în mod deosebit pentru sinteza organică preparativă [6], devine esenţială înţelegerea şi controlarea factorilor ce guvernează cataliza enzimatică în solvenţi organici, stabilirea unei corelaţii cantitative între proprietăţile unui anumit solvent organic şi activitatea biocatalizatorului folosit, reprezentând una din problemele importante.

Influenţa solvenţilor organici miscibili sau nemiscibili cu apa asupra biocatalizei în medii organice este discutată în detaliu în secţiunile următoare.

Biochim. MELANIA - LILIANA ARSENE şi dr. chim. STELIAN NICULESCU - ZECASIN S.A. Bucureşti

**Solvenţi organici miscibili cu apa**

Rolul dominant în menţinerea conformaţiei catalitice active a enzimei îl au interacţiunile hidrofobice, de aceea se presupune că efectul cel mai puţin nefavorabil îl vor avea solvenţii care posedă capacitatea de a menţine într-un grad corespunzător interacţiunile solvofobice.

Această proprietate poate fi comentată folosind clasificarea propusă de Ray [7], referitoare la solvenţii organici miscibili cu apa. Studiind procesul de formare a miceliilor în diferiţi solvenţi, autorul ajunge la concluzia că, în funcţie de capacitatea de a forma interacţiuni solvofobice, toţi solvenţii miscibili cu apa pot fi grupaţi în trei clase, ai căror principali reprezentanţi sunt:

a) apa, glicerolul, etilenglicolul, aminoetanolul, formamida;

b) metilformamida, dimetilformamida;

c) metanolul, etanolul.

Interacţiunile solvofobice se realizează cel mai bine în cazul solvenţilor din prima grupă, în măsură mai mică în cazul celor din cea de-a doua grupă şi sunt, practic, absente în grupa a treia.Ray consideră că acest comportament se datorează faptului că moleculele de solvenţi din prima grupă conţin cel puţin două centre capabile să formeze legături de hidrogen. Ca rezultat al interacţiunilor intermoleculare, legăturile de hidrogen formează în jurul moleculelor dizolvate o reţea rigidă, termodinamic nefavorabilă, inducând în acest fel realizarea interacţiunilor solvofobice. Dintre solvenţii din prima grupă, apa şi glicerolul prezintă cea mai mare capacitate de a stabili astfel de interacţiuni.

Presupunând că principalul factor în menţinerea structurii moleculei proteice este reprezentat de interacţiunile solvofobice, atunci pentru stabilirea solventului optim în efectuarea reacţiei enzimatice trebuie dată prioritate solvenţilor din prima grupă.

Valabilitatea acestui criteriu a fost verificată în detaliu în cazul fosfatazei acide, $\alpha$ - chimotripsinei, formiat dehidrogenazei, penicilin amidazei. În aceste experimente s-a evidenţiat că solvenţii, cum ar fi glicerolul şi etilenglicolul, ce fac parte din prima grupă, inactivează enzimele în grad mai redus decât dimetilformamida (grupa a doua) sau etanolul şi metanolul (grupa a treia).

Creşterea concentraţiei de solvent organic în mediul de reacţie are, de obicei, ca efect scăderea activităţii enzimelor până la anularea ei. Totuşi, concentraţii moderate de solvent organic (aproximativ 10-30% v/v) pot determina, în unele cazuri particulare, mărirea nivelului activităţii catalitice comparativ cu cel din mediul apos. De regulă, activarea este însoţită de modificarea conformaţională a moleculei enzimatice, determinată de introducerea solvenţilor organici în sistemul de lucru. În acelaşi timp, activarea enzimelor hidrolitice poate rezulta din faptul că solventul organic este implicat în reacţia enzimatică, acţionând ca un nucleofil adiţional.

Sistemul bazat pe folosirea solvenţilor organici miscibili cu apa poate fi utilizat numai în situaţia în care componentul neapos nu are concentraţie mai mare de 50-70% v/v. La concentraţii mai mari, activitatea enzimatică este, în cele mai multe cazuri, nedecelabilă. În aceste condiţii, în mod inevitabil, apa din stratul de suprafaţă al proteinei este înlocuită de solvent, modificând, în acest fel, starea de hidratare a moleculei de enzimă până la un nivel la care conformaţia activă devine nerealizabilă, rezultatul fiind denaturarea şi/sau precipitarea enzimei.

În unele cazuri este posibilă atingerea unei concentraţii de 80-90% v/v solvent organic în sistem, fără ca ea să fie însoţită de inactivarea totală a enzimei dizolvate. Totuşi, această situaţie poate fi considerată ca fiind excepţională şi, probabil, este posibilă numai datorită combinaţiei favorabile a proprietăţilor specifice ale unei anumite enzime şi ale unui solvent particular. În orice caz, chiar şi în aceste condiţii speciale activitatea catalitică a enzimelor este întotdeauna foarte scăzută (de ordinul a câteva procente din activitatea catalitică observată în soluţie apoasă) şi devine nedecelabilă când concentraţia de solvent este crescută în continuare.

Un interes special prezintă sistemele bazate pe glicerol şi alţi polioli. Folosind aceşti solvenţi este posibil să se păstreze activitatea catalitică a enzimelor dizolvate în condiţiile în care conţinutul total de apă din sistem este doar de 5-10% v/v. De altfel, poliolii sunt cunoscuţi ca având cele mai slabe proprietăţi de denaturare a proteinelor comparativ cu alţi solvenţi organici [8].

Pe lângă capacitatea de menţinere a interacţiunilor solvofobice, proprietate esenţială pentru integritatea proteinei, poliolii posedă o altă proprietate importantă ce poate contribui semnificativ la păstrarea activităţii catalitice a enzimei, şi anume capacitatea de hidratare a acesteia. Astfel, moleculele proteice dizolvate în amestec apă-poliol sunt hidratate mult mai puternic decât se poate aştepta chiar pe baza distribuţiei apei între stratul de suprafaţă şi soluţie. În general, se consideră că într-un mediu cu concentraţie mare de polioli, moleculele de enzimă îşi păstrează mai mult sau mai puţin intact stratul de

hidratare, separând enzima de fază organică şi conservând astfel conformaţia nativă.

Un studiu comparativ privind denaturarea α - chimotripsinei şi lactazei, indusă de concentraţiile mărite de alcanoli, dioli şi trioli, arată că micşorarea concentraţiei de apă este însoţită la o anumită valoare de scăderea bruscă a activităţii enzimatice, valoarea "prag" fiind caracteristică enzimei, dar şi formei în care se află (liberă sau imobilizată). Cel mai hidrofilic diol, etilenglicolul, şi triol, glicerolul sunt consideraţi a fi cei mai adecvaţi polioli pentru folosirea ca medii în reacţiile enzimatice.

Pe lângă aceste proprietăţi, poliolii se caracterizează, însă, printr-o mare viscozitate, incapacitatea de a solubiliza substraturi cu polaritate mică, cât şi prin proprietăţile mai degrabă nucleofile ale moleculelor lor. Din aceste considerente, poliolii pot fi cu greu admişi ca variante valabile de solvenţi în procesele enzimatice de importanţă practică.

**Solvenţi organici nemiscibili cu apa**

Folosirea solvenţilor organici, care nu sunt miscibili cu apa sau care au o miscibilitate redusă, determină formarea unui sistem bifazic, biocatalizatorul (enzime, celule) fiind localizat în stratul apos, pe când substraturile hidrofobice în stratul organic. Prin agitarea sau amestecarea fazelor sistemului are loc transferul substraturilor din faza organică în cea apoasă, unde sunt supuse transformărilor catalizate de enzime, produşii de reacţie fiind la rândul lor transferaţi în faza organică. În asemenea sisteme, concentraţia de solvent solubilizat în apă este foarte mică şi nu este dependentă de raportul dintre cele două faze, chiar dacă volumul fazei organice este mult mai mare decât al celei apoase, iar efectele de inhibiţie şi denaturare sunt semnificativ reduse, comparativ cu cele induse de concentraţii comparabile de solvent miscibil cu apa.

Una dintre cele mai importante probleme ale cercetării curente în acest domeniu o reprezintă definirea principiilor care pot guverna selecţia celui mai bun solvent organic pentru un anumit proces biocatalitic. Atenţia specială s-a acordat efectelor diferiţilor solvenţi asupra activităţii şi stabilităţii catalizatorilor, a specificităţii lor şi asupra relaţiei lor cu apa. Un mare număr de factori pot influenţa alegerea solventului optim, cei mai importanţi urmând a fi prezentaţi în secţiunile următoare.

*Criterii de selecţie*

Partiţia reactanţilor între faze

O cerinţă fundamentală pe care trebuie să o îndeplinească un solvent organic sau un anumit amestec de solvenţi [9] pentru a fi un mediu adecvat biocatalizei este reprezentată de capacitatea de a solubiliza reactanţii şi produşii de reacţie. În mod evident, caracteristicile unui solvent influenţează, de asemenea, coeficienţii de partiţie ai substraturilor şi ai produşilor între faza organică şi cea apoasă. Solvenţii caracterizaţi prin coeficienţi mari de partiţie sunt recomandaţi, mai ales, în cazul în care concentraţiile ridicate de substrat sau produs determină inhibiţia enzimei, pe când în cazul în care urmează a fi transformate substraturi cu valori mari ale constantei $k_m$ se recomandă situaţia inversă.

**Tabelul 1**

EFECTUL SOLVENŢILOR ORGANICI ASUPRA ACTIVITĂŢII 20β - HIDROXISTEROID DEHIDROGENAZEI ÎN REACŢIA DE REDUCERE A CORTIZONULUI

| Solvent organic | Activitatea relativă | Stabilitatea relativă | Solubilitate cortizon, g/100 ml | η relativ conversie |
|---|---|---|---|---|
| Control | 1,00 | 1,00 | | |
| *n*-Hexan | 0,97 | 0,95 | 0,002 | 0,05 |
| Izooctan | 1,00 | 0,91 | - | 0,05 |
| Tetraclorură de carbon | 1,00 | 0,74 | 0,004 | 0,05 |
| Clorbenzen | 0,95 | 0,81 | 0,030 | 0,15 |
| Tricloretilenă | 0,90 | 0,76 | - | 0,10 |
| Dietileter | 0,38 | 0,52 | 0,017 | 0,10 |
| Acetat de butil | 0,48 | 0,58 | 0,160 | 1,00 |
| Acetat de etil | 0,29 | 0,48 | 0,270 | 0,90 |

Din aceste motive, alegerea solventului adecvat trebuie să ia în considerație mai mulți factori, fiind în multe cazuri un compromis, deoarece nu există nici un solvent care să posede toate caracteristicile necesare. Un exemplu în acest sens este constituit de reacția de reducere a cortizonului catalizată de 20β - hidroxisteroid dehidrogenaza [10] și care este influențată de diverși parametri, cum ar fi activitatea și stabilitatea enzimei în solvent, ca și de solubilitatea substratului în solvenții organici (tabelul 1).

Cel puțin în acest caz se observă că solvenții, ce prezintă capacitatea de a solubiliza cantități mari de substrat, chiar dacă inhibă parțial capacitatea catalitică și au efect negativ asupra stabilității enzimei, asigură, totuși, cele mai mari randamente de conversie, comparativ cu solvenții ce nu afectează activitatea și stabilitatea enzimei, dar solubilizează doar cantități reduse de substrat.

## Polaritatea solvenților organici

A doua condiție, pe care trebuie să o îndeplinească un solvent organic nemiscibil cu apa, este respectarea celei, se pare, mai importante reguli a biocatalizei în medii neapoase și anume de a afecta în cea mai mică măsură posibil stratul esențial de apă ce înconjoară molecula enzimatică. Natura solventului este crucială pentru menținerea stratului esențial de apă, solvenții puternic hidrofobici, cum ar fi hidrocarburile, sunt cei mai recomandați, deoarece prezența lor în mediul de reacție a enzimei nu favorizează partiția apei între fazele sistemului. Cu cât hidrofobicitatea solventului scade, cu atât afinitatea sa pentru apă se mărește, perturbând sau chiar îndepărtând stratul de hidratare a moleculei de enzimă.

În tentativa de a răspunde întrebării - cheie care se referă la cauzele ce determină inactivarea sau denaturarea biocatalizatorilor în prezența solvenților organici, Brink și Tramper au fost primii care au încercat să găsească un răspuns [11]. Ei au studiat influența diverșilor solvenți organici nemiscibili cu apa asupra biocatalizei, în general, și asupra epoxidării microbiene a propenei și 1-butenei, în particular. Pentru a estima polaritatea solvenților, autorii sugerează posibilitatea folosirii parametrului de solubilitate Hildebrand, $\delta$ , constatând că viteze mari ale biocatalizei sunt de așteptat când polaritatea solventului organic este scăzută ($\delta <\sim 8$) și masa moleculară este mai mare de 150.

Totuși, corelarea acestui parametru cu vitezele de reacție ale unui număr de epoxidări microbiene în diferiți solvenți nemiscibili cu apa este redusă. Într-un comentariu la acest articol, Laane și colaboratorii [12] enunță ipoteza că $\delta$ este o măsură insuficientă pentru polaritate, în special în cazul solvenților nepolari. Ei observă că o corelație mai bună se stabilește, în schimb, între viteza de epoxidare și polaritatea interfeței, când ultima se exprimă ca logaritm al coeficientului de partiție a unui anumit solvent în sistemul bifazic standard octanol-apă (log P). Folosind datele prezentate de Playne [13] s-au stabilit corelații similare între log P și activitatea relativă de producere de gaze a celulelor anaerobice suspendate.

O caracteristică a acestui parametru o constituie independența sa totală de sistem și biocatalizator, în schimb el pare a fi relevant pentru natura solventului organic și, în particular, pentru capacitatea lui de a distorsiona stratul esențial de apă din jurul biocatalizatorului (fig. 1).

Luând în considerație corelațiile dintre log P și diversele activități biocatalitice în sisteme total diferite, poate fi dedus că în general biocataliza în solvenți organici este guvernată de câteva reguli care reprezintă, de fapt, cazuri speciale ale primei reguli a ingineriei mediului enzimatic, și anume cea referitoare la menținerea stratului de apă:

- solvenții, având valori ale log P mai mici de 2, nu sunt adecvați pentru sistemele biocatalitice, deoarece ei perturbă puternic interacțiunile dintre apă și biocatalizator, inactivând în acest fel biocatalizatorul;
- solvenții, având valori ale log P situate între 2 și 4, sunt perturbatori slabi ai acestor interacțiuni, afectând activitatea biologică într-o măsură care este încă neprevizibilă;
- solvenții, având valori mai mari de 4 ale parametrului log P nu afectează învelișul esențial de apă, păstrând, în acest fel, biocatalizatorul în stare iv ă.

Valorile log P pentru diverși solvenți organici s-au calculat din constantele hidrofobice fragmentare obținute de Rekker [15]. El a folosit coeficienții de partiție, determinați experimental pentru o serie de compuși omologi, pentru a calcula efectul adăugării unei grupări funcționale, obținând, astfel, constantele hidrofobice fragmentare. În acest fel, valorile log P pentru orice compus pot fi ușor calculate prin însumarea constantelor hidrofobice fragmentare ale constituenților săi și aplicând unii factori de corecție. Diferența între valorile calculate și cele determinate experimental apar destul de des în cazul compușilor cu structură complicată. Pentru asemenea compuși, valorile log P trebuie determinate experimental folosind sistemul standard octanol-apă.

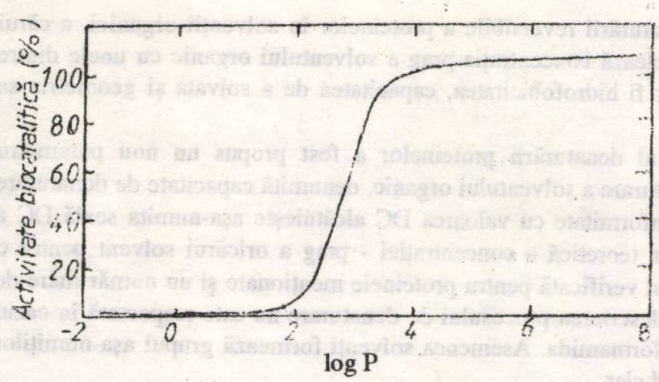



Fig. 1. Relația generalizată dintre activitatea enzimatică și indicatorul polarității solventului, log P, pentru diverse sisteme biocatalitice

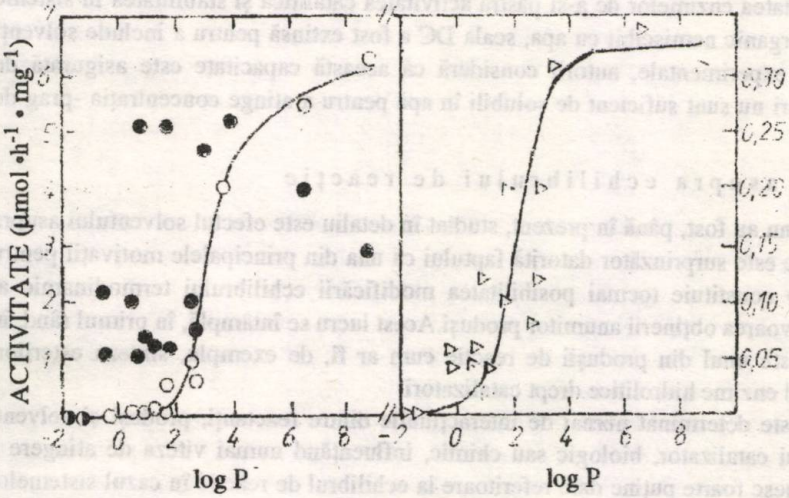



Fig. 2. Corelarea log P cu viteza inițială de transesterificare a tributirinei cu heptanol-reacție catalizată de lipază în diferiți solvenți oragnici: ●-lipaza pancreatică; ○- lipaza din drojdii; ▷- lipaza din mucegaiuri

Folosind log P pentru a stabili corelația dintre activitatea și/sau stabilitatea sistemului biocatalitic cu proprietățile mediului organic se consideră a fi relevantă numai polaritatea solventului nu și masa lui moleculară, cum se întâmplă în cazul parametrului de solubilitate Hildebrand. Acest lucru este confirmat de faptul că s-au determinat activități biocatalitice mari în solvenți, ce au valori ale parametrului log P mai mari de 4, dar a căror masă moleculară este întotdeauna sub 150. Pe de altă parte, log P este un parametru foarte sensibil pentru diferențele de polaritate, într-un domeniu destul de larg, spre deosebire de δ, care sesizează foarte greu diferențele de polaritate a solvenților ce au valori în jur de 7.

Un exemplu de corelare a valorii log P a solvenților organici folosiți cu activitatea enzimelor în medii neoapoase s-a realizat în cazul vitezei de transesterificare dintre tributirină și heptanol, reacția catalizată de lipaza din surse diferite (fig. 2)

## Solubilitatea solvenților organici în apă

Ca indicator grosier al capacității solventului organic de a distorsiona stratul de apă, poate fi folosită și solubilitatea maximă a acestuia în apă. Pe baza rezultatelor obținute pentru 30 solvenți cu polarități diferite, aceștia au fost clasificați în 3 grupe în funcție de valoarea log P [16]. Primul grup este reprezentat de solvenții a căror solubilitate în apă este mai mare de 0,4 %, toți acești solvenți având o valoare a log P sub 2. În al doilea grup sunt cuprinși solvenții mai puțin solubili în apă (0,04-0,4 %), valoarea log P fiind între 2 și 4. În sfârșit, al treilea grup este format din solvenți puternic apolari, care practic sunt insolubili în apă (solubilitate sub 0,04%), având valori mai mari de 4 pentru log P.

## Capacitatea de denaturare a solvenților

Studiind procesul de denaturare reversibilă a unor proteine (α-chimotripsina, tripsina, lacaza, chimotripsinogenul, citocromul c și mioglobina) și folosind măsurătorile cinetice și spectroscopice, Khmelnitski și colaboratorii [17] au constatat modificarea bruscă a proprietăților catalitice și/sau spectroscopice ale proteinelor dizolvate în solvenți nemiscibili cu apa după o anumită concentrație de solvent, așa-numita concentrație-prag. Pe baza acceptării ipotezei referitoare la existența stratului de apă nedistorsionat în jurul globulei proteice, ca o precondiție pentru menținerea stării native a proteinei, autorii

au realizat un model termodinamic al denaturării reversibile a proteinelor în solvenții organici, a cărui expresie matematică este o ecuație ce corelează concentrația-prag a solventului organic cu unele dintre caracteristicile sale fizico-chimice, cum ar fi hidrofobicitatea, capacitatea de a solvata și geometria sa moleculară.

Pe baza modelului termodinamic al denaturării proteinelor a fost propus un nou parametru cantitativ, ce caracterizează puterea de denaturare a solventului organic, denumită capacitate de denaturare (DC). Ordonarea diferiților solvenți în conformitate cu valoarea DC alcătuiește așa-numita scală DC a solvenților organici, care permite predicția teoretică a concentrației - prag a oricărui solvent pentru o proteină dată. Valabilitatea scalei DC a fost verificată pentru proteinele menționate și un număr mare de solvenți organici. Ecuația propusă pentru descrierea procesului de denaturare nu este respectată în cazul doar a doi solvenți, formamida și N-metilformamida. Asemenea solvenți formează grupul așa-numiților "bad-solvents", motivul apariției lor nefiind clar.

Pentru a explica capacitatea enzimelor de a-și păstra activitatea catalitică și stabilitatea în sisteme bifazice de tipul apă/solvent organic nemiscibil cu apa, scala DC a fost extinsă pentru a include solvenți apolari. Pe baza rezultatelor experimentale, autorii consideră că această capacitate este asigurată de simplul fapt că solvenții apolari nu sunt suficient de solubili în apă pentru a atinge concentrația -prag de inactivare.

## Efectul solvenților asupra echilibrului de reacție

Unul dintre factorii ce nu au fost, până în prezent, studiat în detaliu este efectul solventului asupra echilibrului de reacție, ceea ce este surprinzător datorită faptului că una din principalele motivații pentru utilizarea mediului organic o constituie tocmai posibilitatea modificării echilibrului termodinamic al multor reacții enzimatice în favoarea obținerii anumitor produși.Acest lucru se întâmplă, în primul rând, în cazul reacțiilor în care apa este unul din produșii de reacție cum ar fi, de exemplu, sinteza esterilor, peptidelor și amidelor folosind enzime hidrolitice drept catalizatori.

Echilibrul de reacție este determinat numai de interacțiunile dintre reactanți, produși și solvent, natura și comportarea oricărui catalizator, biologic sau chimic, influențând numai viteza de atingere a acestuia. În literatură se întâlnesc foarte puține date referitoare la echilibrul de reacție în cazul sistemelor biocatalizate, probabil datorită faptului că se folosesc anumite variante de lucru pentru realizarea reacției totale, care nu sunt adecvate pentru reacțiile biocatalizate. De exemplu pentru sinteza esterilor se utilizează fie un donor activat de acil, fie o cantitate în exces de alcool sau acid, cu îndepărtarea din sistem a produsului de reacție, apa. În cazul biocatalizatorului, însă, trebuie folosite condiții de reacție mai echilibrate, deoarece nu este posibil a utiliza asemenea modalități de realizare a reacției totale, concentrațiile mari de reactanți sau deshidratările excesive putând inactiva biocatalizatorul.

O excepție în tratarea acestei problematici o constituie lucrarea lui Halling, care se preocupă de selecția solventului pentru biocataliza în sisteme preponderent organice, având drept criteriu efectele acestora asupra echilibrului de reacție [18]. El ajunge la concluzia că datele de distribuție lichid-lichid a reactanților pot fi folosite pentru predicții interesante asupra echilibrului unor reacții pentru care biocataliza în medii organice prezintă interes. Constanta de echilibru se corelează bine cu solubilitatea apei în solvent și este deosebit de favorabilă pentru reacții de sinteză în solvenții cei mai puțin polari (exemplu: hidrocarburile alifatice). Aceste predicții sunt probabil mai corecte pentru sistemele mai diluate, fiind bazate pe coeficienții de partiție sau corelații ce derivă din aceștia.

În cazul în care datele experimentale vor dovedi acuratețea acestor predicții, atunci ele vor reprezenta un criteriu important în selecția solventului optim pentru orice proces industrial. Chiar dacă ele nu vor putea arăta dacă un proces este viabil cu un anumit solvent, deoarece trebuie menționat că realizarea unui echilibru favorabil nu reprezintă garanția că reacția va decurge cu o viteză convenabilă, predicțiile referitoare la echilibrul de reacție pot fi folosite pentru a evita solvenții, care nu ar putea asigura niciodată un randament de conversie de interes practic.

## Optimizarea biocatalizei în solvenți organici nemiscibili cu apa

Optimizarea biocatalizei în solvenți organici trebuie să aibă în vedere pe lângă polaritatea solventului organic și considerațiile referitoare la polaritatea substratului și a produsului de reacție. Mai mult, polaritatea regiunii de contact dintre biocatalizator și solvent, așa-numita interfață, reprezintă un parametru important și trebuie comparată cu polaritatea celorlalte componente ale sistemului. Interfața are o definiție destul de largă, ea fiind reprezentată atât de stratul de apă sau de stratul de apă împreună cu matricea de imobilizare, cât și de stratul de surfactant în cazul micelelor inverse.

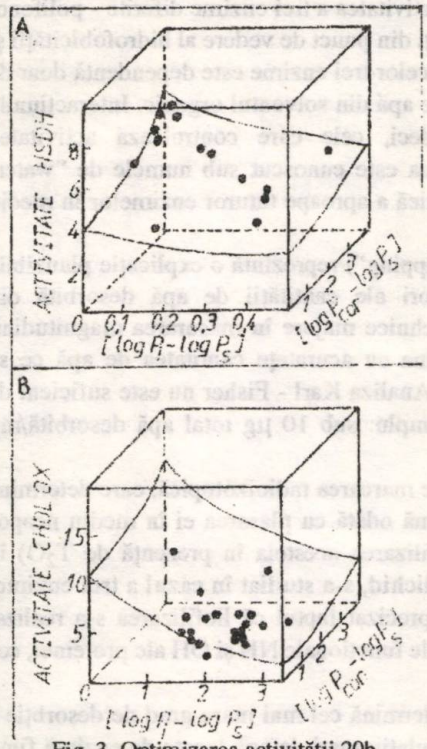



Fig. 3. Optimizarea activității 20b hidroxisteroid dehidrogenazei (A) și colesterol oxidazei (B) în mediu de micele inverse

Un intesant model de optimizare este reprezentat de raecțiile enzimatice în micele inverse. Micelele inverse sunt micropicături de apă stabilizate cu surfactanți, într-un mediu de solvent organic, nemiscibil cu apa. Pentru exemplificare s-a luat un sistem alcătuit dintr-un surfactant cationic (bromură de cetiltrietilamoniu-CTAB), un solvent organic, ce are valoare log P mai mare de 2,5, soluție apoasă tamponată și un cosurfactant (cei mai adecvați sunt alcoolii alifatici de la pentanol la decanol).

Reacția enzimatică aleasă este reducerea prednisonului catalizată de 20β-hidroxisteroid dehidrogenaza. Surfactantul CTAB este localizat preferențial la interfață, pe când cosurfactantul ales, hexanolul, este repartizat între interfață și faza organică continuă. Din acest motiv, interfața este alcătuită doar din CTAB și cosurfactant, pe când faza continuă conține atât solventul organic, cât și cosurfactantul. Prin modificarea sistematică a compoziției mediului, activitatea optimă a fost obținută în situația în care concentrația de substrat la interfață a fost maximă, ceea ce se realizează prin corelarea polarității interfeței cu cea a substratului și/sau prin inversarea polarității fazei continue și cea a substratului. Exprimând polaritatea în valori log P, în conformitate cu formula pentru amestecuri de compuși, se obțin următoarele relații ce condiționează polaritatea substratului (log $P_s$), a interfeței (log $P_i$) și a fazei continue (log $P_{con}$) [14]:

a) [log $P_i$ - log $P_s$] trebuie să fie minimă pentru a asigura o concentrație mare de substrat la interfață:

b) [log $P_{con}$ - log $P_s$] trebuie să fie mare pentru a menține scazută concentrația substratului în faza continuă.

În cazul optimizării activității a două enzime, 20β-hidroxisteroid dehidrogenaza și colesterol oxidaza (fig. 3), efectul parametrilor [log $P_i$ - log $P_s$] și al [log $P_{con}$ - log $P_s$] asupra activității este aditiv, amplificându-se unul pe celălalt, ceea ce are drept rezultat obținerea unei activități mai mari decât în apă.

Faptul că parametrul [log $P_i$ - log $P_s$] are o valoare mai mare în cazul colesterol oxidazei decât pentru 20β-hidroxisteroid dehidrogenazei evidențiază că interfața este, încă, polară pentru colesterol.

În acest caz scăderea polarității se realizează fie prin folosirea unui cosurfactant mai puțin polar (exemplu: decanolul), fie prin înlocuirea CTAB cu un surfactant mai nepolar, care să permită realizarea unei interfețe cu aceeași polaritate cu cea a colesterolului.

Este posibil ca reguli similare să fie valabile și pentru cazurile în care reacțiile enzimatice din micele inverse sunt optimizate din punctul de vedere al produsului (log $P_p$). În acest caz, activitatea optimă ar trebui să fie decelată când parametrul [log $P_i$ - log $P_p$] este maxim, iar [log $P_{con}$ - log $P_p$] este minim. În aceste condiții, produsul este preluat de faza continuă imediat după producere, ceea ce permite evitarea posibilei inhibiții prin produs, având loc totodată deplasarea echilibrului de reacție în direcția dorită.

Trebuie remarcat că optimizarea raportată la substrat poate presupune condiții care nu sunt corelate cu cele obținute pentru optimizarea produsului, de exemplu în cazul în care produsul este mai polar decât substratul.

Laane și colaboratorii [16] presupun că toate sistemele biocatalitice, care funcționează în solvenți organici și care prezintă o interfață, pot fi optimizate, în mod similar cu cazul prezentat, fiind posibilă estimarea valorilor log $P_i$ și log $P_{con}$ pentru fiecare sistem biocatalitic indiferent dacă sunt sau nu prezenți polimeri. În cazul sistemelor ce nu au o interfață reală, de exemplu în cazul enzimelor ce funcționează în solvenți organici aproape anhidri, atunci log $P_i$ este identic cu log $P_{con}$, iar mediul urmează a fi optimizat numai față de log $P_s$ și log $P_p$.

**Efectul "Water - Stripping"**

În încercarea de a găsi o modalitate unitară de abordare atât a efectului solvenților nemiscibili cu apa, cât și al celor miscibili cu apa asupra enzimelor s-a revenit la studierea factorului ce guvernează biocataliza în orice fel de mediu organic și anume nivelul optim de hidratare a enzimei, necesar realizării catalizei.

Din lucrările lui Zaks şi Klibanov [19,20], ce au studiat activitatea a trei enzime diferite - polifenol oxidaza, alcool dehidrogenaza, alcool oxidaza - în solvenţi diferiţi din punct de vedere al hidrofobicităţii şi al conţinutului în apă, s-a desprins ideea că activitatea relativă a celor trei enzime este dependentă doar de cantitatea de apă strâns legată de enzimă şi nu de concentraţia de apă din solventul organic. Interacţiunile dintre solventul organic şi apa legată de enzimă sunt, deci, cele care controlează activitatea biocatalizatorului, iar fenomenul de îndepărtare fizică a acesteia este cunoscut sub numele de "water-stripping" şi pare să descrie în mod adecvat sensibilitatea catalitică a aproape tuturor enzimelor în mediu organic.

În timp ce fenomenul de îndepărtare a apei, ("water - stripping") reprezintă o explicaţie plauzibilă pentru efectul solventului asupra biocatalizatorului, măsurători ale cantităţii de apă desorbită din micromediul enzimei nu s-au putut realiza, una din barierele tehnice majore în măsurarea magnitudinii acestui fenomen fiind reprezentat de necesitatea de a determina cu acurateţe cantitatea de apă ce se desoarbe din microvecinătatea enzimei într-un solvent organic. Analiza Karl - Fisher nu este suficient de sensibilă pentru a măsura cantităţi mici de apă desorbite (exemplu: sub 10 μg total apă desorbită/mg enzimă).

De curând, s-a propus o tehnică foarte sensibilă, bazată pe marcarea radioizotopică, care determină cantitativ şi cu mare sensibilitate desorbţia apei legate de enzimă odată cu plasarea ei în mediu neapos [21]. Desorbţia apei tritiate (iniţial legată de enzimă prin liofilizarea acesteia în prezenţă de $T_2O$) în solvenţi organici, măsurată prin determinarea scintilaţiilor în lichid, s-a studiat în cazul a trei enzime: α-chimotripsina, subtilizina Carlsberg şi peroxidaza. Trebuie precizat faptul că liofilizarea s-a realizat astfel încât să se minimalizeze schimbul de ion tritium cu grupările funcţionale NH şi OH ale proteinei, ceea ce permite determinarea strict a desorbţiei apei tritiate [22].

În cazul chimotripsinei se constată că solvenţii polari determină cel mai mare grad de desorbţie a $T_2O$ (de exemplu metanolul desoarbe 62% din $T_2O$), fracţiuni relativ mari de apă legate de enzimă fiind îndepărtate şi de alţi solvenţi polari, cum ar fi *n*-propanolul, *n*-butanolul, dimetilformamida (DFM) şi tetrahidrofuran (THF). În solvenţi mai puţin polari, fracţiunea scade, pentru ca în cazul celor puternic apolari (exemplu: toluenul şi hexanul) fracţiunea desorbită este mai mică de 10%. De remarcat este faptul că indiferent de solvent, desorbţia se realizează practic instantaneu, cea mai mare parte din $T_2O$ desorbită fiind îndepărtată din micromediul enzimei în primele 5 min. Odată stabilită fracţiunea desorbită de apă tritiată liofilizată în mediu cu conţinut redus de apă, s-a încercat corelarea acesteia cu unele proprietăţi ale solvenţilor organici prin intermediul a trei parametri importanţi: hidrofobicitatea, polaritatea şi solvabilitatea (capacitatea solvenţilor de a dizolva apa) (tabelul 2).

Primul parametru, hidrofobicitatea, reprezentat în mod convenţional de log *P*, este o măsură neadecvată pentru descrierea fenomenului de îndepărtare a apei, deoarece există multe excepţii de la regulă conform căreia odată cu mărirea hidrofobicităţii se desoarbe o cantitate mai mică de apă din vecinătatea enzimei. Astfel, în cazul solvenţilor nemiscibili cu apa cu valori apropiate ale log *P*, cei ce prezintă grupări OH au o capacitate mai mare de desorbţie. Pe de altă parte, fracţia de apă desorbită este aproape independentă de valoarea log *P* pentru solvenţii miscibili cu apa sau a celor nemiscibili, având valoarea log P mai mică de 1,5.

Spre deosebire de log *P*, constanta dielectrică a solventului este un bun indicator al capacităţii solventului de a îndepărta apa din vecinătatea enzimei. În general, solvenţii, ce prezintă constante dielectrice mari, determină desorbţia apei înspre solvent, ceea ce corespunde ipotezei conform căreia apa este legată de grupările polare ale proteinei şi încărcate electric prin forţe electrostatice, forţe a căror intensitate este diminuată odată cu creşterea constantei dielectrice.

O aparentă deviaţie de la corelarea cu constanta dielectrică se observă în cazul tuturor celor trei enzime în metanol comparativ cu DMF, aceasta din urmă, deşi prezintă cea mai mare constantă, determină desorbţia unei cantităţi nesemnificative de $T_2O$. Acest lucru este explicat de autori prin posibilitatea ca metanolul nu numai să desoarbă $T_2O$ din micromediul enzimei, dar să şi înlocuiască $T_2O$, deoarece structura metanolului este mai apropiată de a apei decât cea a DMF, experimental neputându-se face deosebire între desorbţia reală şi cea determinată de înlocuire.

Al treilea parametru, solubilitatea molară a apei, $S_{w/o}$ (parametru valabil doar pentru solvenţii nemiscibili cu apa) este de asemenea un indicator bun al fenomenului "water-stripping". Astfel, în solvenţii mai polari (exemplu: acetatul de etil şi hexanolul) capacitatea solventului de a solubiliza apa este crescută, pe când solvenţii nepolari (toluenul şi hexanolul), ce solubilizează cantităţi extrem de reduse de apă, vor fi incapabile să îndepărteze cantităţi substanţiale de apă din vecinătatea enzimei.

**Tabelul 2**

FRACȚIUNEA DE $T_2O$ DESORBITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI ORGANICI DUPĂ 2 ORE DE INCUBARE

| Solvent | log *P* | la 25°C | log $S_{w/O}$ | Chimotripsină | Subtilizină | Peroxidază |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hexan | 3,50 | 1,88 | -2,210 | 0,02±0,006 | 0,004±0,004 | 0,005±0,005 |
| Toluen | 2,50 | 2,38 | -1,730 | 0,09±0,03 | 0,02±0,008 | 0,05±0,02 |
| Acetat de etil | 0,68 | 6,02 | 0,210 | 0,20±0,02 | 0,22±0,02 | 0,25±0,04 |
| Acetat de propil | 1,20 | 6,00 | 0,273 | 0,23±0,04 | - | 0,34±0,03 |
| Acetat de butil | 1,70 | 5,01 | 0,014 | 0,15±0,03 | 0,22±0,03 | 0,38±0,06 |
| Metanol | -0,76 | 32,70 | - | 0,63±0,06 | 0,56±0,04 | 0,56±0,08 |
| 1-Propanol | 0,28 | 20,33 | - | 0,42±0,06 | 0,39±0,03 | - |
| 1-Butanol | 0,80 | 17,51 | 1,056 | 0,37±0,13 | 0,34±0,05 | - |
| 1-Hexanol | 1,80 | 13,30 | 0,615 | 0,24±0,05 | 0,39±0,04 | 0,32±0,10 |
| 1-Octanol | 2,90 | 10,34 | 0,360 | 0,28±0,03 | 0,40±0,04 | - |
| Tetrahidrofuran | 0,49 | 7,58 | - | 0,31±0,06 | 0,27±0,08 | 0,37±0,06 |
| Dimetilformamidă | -1,00 | 37,00 | - | 0,35±0,06 | 0,30±0,07 | 0,40±0,09 |

Parametrul $S_{w/o}$ descrie cu acuratețe și variația fracțiunii de apă desorbită de solvenții alcoolici (exemplu: hexanolul și octanolul). Desorbția mărită a apei în alcoolii hidrofobici, lucru menționat și în cazul hidrofobicității, se presupune că se datorează tendinței crescute a apei de a se dizolva în acești solvenți, probabil datorită stabilirii legăturilor de hidrogen cu grupările OH ale acoolilor.

Este de remarcat faptul că desorbția $T_2O$ este, însă, dependentă atât de natura solventului, dar și de cea a enzimei. Astfel, dacă în solvenții cei mai mai polari, toate cele trei enzime luate în studiu rețin slab $T_2O$, în schimb solvenții cu polarități moderate (exemplu: solvenți esterici, THF și DMF), peroxidaza reține o cantitate mai mică de $T_2O$ decât chimotripsina sau subtilizina.

## Concluzii

Aceste studii referitoare la fenomenul "water-stripping", corelate cu cele anterioare privitoare la proprietățile solvenților organici indiferent dacă sunt sau nu miscibili cu apa, și la efectele lor asupra biocatalizei, aduc argumente suplimentare ipotezei necesității unei cantități foarte reduse de apă legată de enzimă pentru realizarea conformației catalitic active. S-a sugerat că apa acționează ca un plastifiant pentru a conferi moleculelor de enzimă flexibilitatea necesară catalizei. Presupunând că acest lucru este real, și știind că solvenții organici polari îndepărtează apa din micromediul enzimei aproape imediat, se poate emite ipoteza că activitatea mai redusă a enzimeni în acest tip de solvenți comparativ cu cea din solvenții nepolari, se datorează pierderii stratului esențial de apă imediat după ce are loc introducerea enzimei în mediul organic polar.

În cazul solvenților organici polari, prevenirea efectului "water-stripping" se poate realiza prin modificarea polarității enzimei. O primă modalitate fezabilă constă în îmbunătățirea retenției apei în astfel de solvenți prin modificarea aminoacizilor polari de la suprafața proteinei, astfel încât apa din microvecinătatea unor asemenea aminoacizi să fie mai puțin supusă partiției în solvenți organici. O altă abordare, și care poate fi generalizată în cazul tuturor enzimelor, o constituie ingineria enzimelor, ce presupune schimbarea aminoacizilor polari de la suprafață cu cei nepolari. În acest mod, enzima nu mai

necesită existența unor cantități mari de apă, ceea ce permite corelarea cu fenomenul de "water-stripping" al solvenților organici polari.

În cazul solvenților organici apolari pentru a îmbunătăți activitatea catalitică a enzimelor se folosește, în mod curent, separarea spațială a biocatalizatorului de mediul neapos, sistemele de reacție fiind astfel organizate încât enzima se găsește într-un mediu apos favorabil, evitându-se contactul direct cu solventul organic.

Modalitățile menționate de abordare a biocatalizei fie în medii polare, fie în medii nepolare vor fi discutate în detaliu în articolele viitoare.

## Bibliografie


1. KLIBANOV, A.M., Chemtech, **16**, 1986, p. 354
2. DORDICK, J.S., Enz. Microbiol. Technol., **11**, 1989, p. 194
3. ARSENE, M.L. și NICULESCU, S., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 7, 1993, p. 618
4. ALMAGOR, E. și BELFORT, G., J. Colloid Interface Sci., **66**, 1978, p. 146
5. WIGGINS, P.M. și van RYN, R.T., J. Macromol.Sci. Chem., A23, 1986, p. 875
6. ZAKS, A. și RUSSEL, A.J., J. Biotechnol., **8**, 1988, p. 259
7. KHMELNITSKI, Yu.L., LEVASHOV, A.V., KLYACHKO, N.L. și MARTINEK, K., Enz. Microbiol. Technol., **10**, 1988, p. 710
8. MARTINEK, K. și SEMENOV, A.N., J. Appl. Biochem., **3**, 1981, p. 93
9. YAMANE, T., NAKATANI, H., SADA, E., TANAKA, A. și FUKUI, S., Biotechnol.Bioeng., **21**, 1979, p. 2133
10. CARREA, G., Trends Biotechnol., **2**, 1984, p. 102
11. BRINK, L.E.S. și TRAMPER, J., Biotechnol. Bioeng., **27**, 1985, p. 1258
12. LAANE, C., BOEREN, S. și VOS, K., Trends Biotechnol., **3**, 1985, p. 251
13. PLAYNE, M.J. și SMITH, B.R., Biotechnol. Bioeng., **25**, 1983, p. 1251
14. LAANE, C., Biocatalysis, **1**, 1987, p. 17
15. REKKER, R.F. și deKORT, H.M., Eur. J. Med. Chem., **14**, 1979, p. 479
16. LAANE, C., BOEREN, S., VOS,K. și VEEGER, C., Biotechnol. Bioeng., **30**, 1987, p. 81
17. KHMELNITSKI, Yu.L., MOZHAEV, V.V., BELOVA, A.B., SERGEEVA, M.M. și MARTINEK, K., Eur. J. Biochem., **198**, 1991, p. 31
18. HALLING, P.J., Biotechnol. Bioeng., **35**, 1990, p. 691
19. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., J. Biol. Chem., **263**, 1988, p. 3194
20. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., J. Biol. Chem., **263**, 1988, p. 8017
21. GORMAN, Lu A.S. și DORDICK, J.S., Biotechnol.Bioeng., **39**, 1992, p. 392
22. PERRIN, C.L., DWYER, T.J., REBEK, J.Jr. și DUFF, R.J., J. Am. Chem. Soc., **112**,1990, p. 3122


Intrat în redacție: 15 IX 1992

GRIGORE BOZGA
IOAN SĂNDULESCU
ALEXANDRU WOINAROSCHY

# Estimarea parametrilor cinetici pentru procese catalitice cu dezactivare

## Aplicație la izomerizarea *m*-xilenului

C.Z.: 541. 128 : 547. 534. 2

*An estimation procedure for kinetic parameters of deactivating catalytic processes is presented. The procedure is applicable to kinetic studies where experimental data are obtained on fixed bed reactors. It consists in two steps, a rough estimation by a differential method, followed by a better estimation, using an integral method.*

*The presentation is particularized for the process of m-xylene isomerization on a zeolite catalyst.*

În foarte multe cazuri, în instalațiile experimentale la scară de laborator destinate studiilor de cinetică a proceselor catalitice, se utilizează reactoare cu catalizatorul dispus în strat fix, ca urmare a avantajelor constructive și de operare ale acestora.

Într-un astfel de reactor, apar gradienți de concentrație și temperatură, atât în raport cu coordonatele spațiale datorită reacțiilor chimice ce au loc în strat, cât și în raport cu timpul, ca urmare a dezactivării catalizatorului.

În cazul în care dinamica dezactivării este accentuată (ca de exemplu în prelucrarea hidrocarburilor), modelele cintetice, ce se dezvoltă pentru caracterizarea procesului, trebuie să țină seama de efectul acestui fenomen asupra transformării chimice.

Formularea modelelor cinetice cu includerea efectului dezactivării implică dificultăți suplimentare atât de natură experimentală cât și de natură teoretică (necesitatea unor durate de operare continuă a stratului sensibil mai ridicate, creșterea numărului de analize de compoziție necesare și, pe de altă parte, creșterea numărului de parametri ce intervin în modelul cinetic și urmează a fi estimați).

Lucrarea prezintă o procedură de formulare a unui model cinetic și de estimare a parametrilor acestuia, exemplificată pentru procesul catalitic de izomerizare a *m*-xilenului pe un catalizator zeolitic.

Datele experimentale utilizate sunt obținute pe un reactor la scară de laborator, cu catalizatorul în strat fix (reactor de tip integral), operat continuu pe durată suficient de mare pentru a pune în evidență fenomenul de dezactivare.

Pentru estimarea parametrilor, este propusă și utilizată o metodă mixtă, care include o etapă de aproximare a parametrilor, de tip diferențial, urmată de o alta, de rafinare a estimărilor, de tip integral.

### Modelul cinetic al procesului de izomerizare a *m*-xilenului

Pentru a descrie stoichiometria și cinetica procesului de izomerizare a *m*-xilenului în fază de vapori pe un catalizator zeolitic, se utilizează ecuațiile chimice:

$$\underset{(A)}{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \rightleftharpoons \underset{(O)}{o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \qquad (1)$$

$$m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightleftharpoons \underset{(P)}{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \qquad (2)$$

$$2m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightleftharpoons \underset{(M)}{C_6H_5CH_3} + \underset{(S)}{C_6H_3(CH_3)_3} \qquad (3)$$

Conf. dr. ing. GRIGORE BOZGA și conf. dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială. Prof. dr. ing. IOAN SĂNDULESCU, Universitatea Bucureșt. Facultatea de Chimie.

Produşii polialchilaţi cu trei sau mai multe grupări metil sunt reprezentaţi cumulat, prin formula moleculară $C_6H_3(CH_3)_3$.

Scheme de reacţie similare sunt utilizate în studii cinetice de către Cappellazzo şi colaboratorii [1] şi respectiv Yu-Guang Li şi colaboratorii [2].

Pentru a deduce expresii de viteză a reacţiilor (1)-(3), se aplică formalismul Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson (LHHW) [3]. În acest sens, se presupune că reacţiile (1) şi (2) decurg cu participarea unui singur centru activ, iar reacţia (3) cu participarea a doi centri activi [4].

În consecinţă se propune următorul mecanism al etapelor de suprafaţă:

$$A + X \rightleftharpoons A - X \tag{4}$$

$$A - X \rightleftharpoons O - X \tag{5}$$

$$A - X \rightleftharpoons P - X \tag{6}$$

$$2A - X \rightleftharpoons M - X + S - X \tag{7}$$

$$O - X \rightleftharpoons O + X \tag{8}$$

$$P - X \rightleftharpoons P + X \tag{9}$$

$$M - X \rightleftharpoons M + X \tag{10}$$

$$S - X \rightleftharpoons S + - X \tag{11}$$

în care etapele (5), (6) şi (7) se consideră lente, determinante de viteză, iar celelalte etape foarte rapide comparativ cu primele, decurgând la stări foarte apropiate de cele de echilibru.

În aceste ipoteze, vitezele echivalente ale celor trei reacţii se consideră egale cu ale etapelor de suprafaţă (5), (6) şi (7) şi aplicând tehnicile uzuale, specifice metodei LHHW, pot fi aduse la formele:

$$r_1^o = k_1\left(p_A - \frac{p_O}{K_{p1}}\right)/D \tag{12}$$

$$r_2^o = k_2\left(p_A - \frac{p_P}{K_{p2}}\right)/D \tag{13}$$

$$r_3^o = k_3\left(p_A^2 - \frac{p_M p_S}{K_{p3}}\right)/D^2 \tag{14}$$

în care:

$$D = 1 + K_A p_A + K_O p_O + K_P p_P + K_M p_M + K_S p_S$$

Expresiile de viteză (12) - (14) se referă la transformările, care au loc pe catalizatorul proaspăt (nedezactivat).

Pentru transformări pe catalizator dezactivat, vitezele echivalente se obţin din relaţiile:

$$r_i(t) = r^o_i \cdot a_i(t), \qquad i = 1,2,3 \tag{15}$$

în care $a_1$, $a_2$ şi $a_3$ reprezintă activităţile catalizatorului în raport cu reacţiile (1), (2) şi respectiv (3).

Constantele de echilibru chimic $K_{p1}$, $K_{p2}$ şi $K_{p3}$ se pot calcula din date termodinamice, utilizând relaţiile:

$$\Delta G^o_{Ri}(T) = -RT \ln K_{f,i} \tag{16}$$

$$\Delta G^o_{Ri}(T) = \Delta H^o_{Ri}(T) - T \cdot \Delta S^o_{Ri}(T) \tag{17}$$

$$\Delta H^o_{Ri}(T) = \Delta H^o_{Ri}(T_o) + \int_{T_o}^{T} \Delta C_{pi} dT \tag{18}$$

$$\Delta S^o_{Ri}(T) = \Delta S^o_{Ri}(T_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{1}{T} \Delta C_{pi} dT \tag{19}$$

Datele termodimanice necesare au fost preluate din referința [5]. În condițiile de lucru specifice izomerizării în fază de vapori, comportarea amestecului de reacție se poate considera ideală (coeficienții de fugacitate calculați în condițiile de lucru au valori cuprinse între 0,95 și 1 pentru toate speciile din amestec). În consecință:

$$K_{fi} \approx K_{pi}, \qquad i=1,2,3 \tag{20}$$

La 400°C s-au obținut valorile:

$$K_{p1} = 0.45971;\ K_{p2} = 0.45389;\ K_{p3} = 0.88234$$

Constantele de viteză $k_1$, $k_2$, $k_3$ și toate constantele de echilibru de adsorbție $K_A$, $K_o$, $K_p$, $K_M$ și $K_S$, sunt parametri necunoscuți, ce urmează a fi estimați din date experimentale.

**Cinetica dezactivării**

Dezactivarea catalizatorului zeolitic în procesul de izomerizare a xilenilor este provocată, în principal, de formarea a mici cantități de cocs, care se depune pe suprafața internă a acestuia.

Pentru a exprima dependența de timp a activității catalitice, au fost propuse ecuații atât de natură analitică, cât și de natură empirică.

O ecuație de dezactivare utilizată cu bune rezultate la o serie de procese catalitice este de forma [6]:

$$-\frac{da_i}{dt} = \psi_i(T,P)\, a_i^d \tag{21}$$

în care funcția de dezactivare $\psi_i(T,P)$ exprimă efectul condițiilor de operare (temperatura și presiunile parțiale ale componenților din amestec) iar $a_i^d$ exprimă efectul stării curente a catalizatorului asupra cineticii dezactivării.

În această lucrare, dependența de compoziția amestecului a funcției de dezactivare $\psi_i$ este neglijată, astfel că $\psi_i$ apare ca o "constantă de viteză" a dezactivării.

**Estimarea parametrilor cinetici**

Considerând că se dispune de date experimentale obținute la temperatură constantă a stratului catalitic, evoluția compoziției amestecului de reacție în strat se poate obține din soluționarea ecuațiilor de bilanț masic. În ipoteza circulației ideale tip deplasare totală a amestecului de reacție, bilanțul speciei $J$ este exprimat prin ecuația:

$$\frac{\partial C_J}{\partial t} + \frac{\partial C_J}{\partial \tau} - V_{RJ} = 0 \tag{22}$$

Pentru cazul expus, compoziția amestecului de reacție poate fi calculată utilizând trei specii de referință, ale căror concentrații se consideră drept variabile de compoziție..

Aceste specii se consideră a fi *o*-xilenul, *p*-xilenul și toluenul [în ecuația (22), $J$ = O,P,M].

Dinamica dezactivării fiind mai lentă decât cea a transformării chimice în lungul stratului, valoarea primei derivate din ecuația (22) este neglijabilă comparativ cu restul termenilor, ecuația fiind simplificată la forma specifică regimului staționar:

$$\frac{\partial C_J}{\partial \tau} - V_{RJ} = 0 \qquad J = \text{O,P,M} \tag{23}$$

Vitezele de formare $v_{RJ}$ din ecuația (23) au expresiile:

$$v_{Ro} = r_1^o \cdot a_1;\ v_{RP} = r_2^o \cdot a_2;\ v_{RM} = r_3^o \cdot a_3 \tag{24}$$

Modelul cinetic propus constă din expresiile de viteză (12), (13), (14), (15) și (24).

Pentru a estima parametrii ce apar în aceste expresii, se utilizează datele experimentale prezentate în tabelul 1, obținute la temperatura de 400°C și 1 atm.

**Tabelul 1**

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA 400°C ȘI 1 ATM.

| Timp, min | $Y_M$ | $Y_O$ | $Y_P$ | $Y_M$ | $Y_S$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,480 | 0,170 | 0,2815 | 0,0522 | 0,0190 |
| 30 | 0,5379 | 0,1479 | 0,2476 | 0,0476 | 0,0194 |
| 60 | 0,5543 | 0,1453 | 0,2558 | 0,0252 | 0,0194 |
| 90 | 0,5995 | 0,1249 | 0,2355 | 0,0187 | 0,0214 |
| 120 | 0,5964 | 0,1174 | 0,2540 | 0,0154 | 0,0168 |
| 150 | 0,6291 | 0,1101 | 0,2319 | 0,0150 | 0,0169 |
| 180 | 0,6103 | 0,1165 | 0,2443 | 0,0165 | 0,0124 |
| 210 | 0,6788 | 0,0985 | 0,2018 | 0,0099 | 0,0109 |
| 240 | 0,6900 | 0,0887 | 0,2037 | 0,0078 | 0,0098 |
| 270 | 0,7201 | 0,0791 | 0,1816 | 0,0108 | 0,0065 |
| 300 | 0,7308 | 0,0766 | 0,1770 | 0,0068 | 0,0089 |
| 330 | 0,7620 | 0,0650 | 0,1602 | 0,0065 | 0,0071 |

Datele au fost obținute în condiții în care viteza globală a procesului este controlată de către reacția chimică (control cinetic) [7].

Ecuația de dezactivare (21) fiind considerată independentă de compoziția amestecului, parametrii acesteia pot fi estimați independent de cei ai vitezelor de reacție.

O primă aproximare a valorilor parametrilor cinetici se poate obține printr-o metodă de tip diferențial. Calitatea rezultatelor obținute prin această metodă este cu atât mai bună, cu cât se lucrează (experimental), la conversii mai mici ale reactanților.

**Metoda diferențială**

În această metodă, derivatele din ecuațiile (23) sunt aproximate prin rapoarte de diferențe finite, iar vitezele de formare prin valori medii pe strat. Ecuațiile de bilanț sunt utilizate în forma aproximativă:

$$\frac{C_{Jf} - C_{Jo}}{\tau_o} = \bar{v}_{RJ} \qquad J = O,P,M \tag{25}$$

a. Estimarea parametrilor ecuațiilor de dezactivare

Pentru un set de experiențe efectuate la temperatură constantă, în ipotezele menționate anterior, funcțiile de dezactivare $\psi_i$ din ecuația (21) au valori constante.

Estimări ale valorilor acestor funcții prin metoda diferențială, pot fi obținute numai cunoscând valoarea ordinului de dezactivare *d*.

În acest scop, ecuația (21) se aduce la forma integrală:

$$F(a_i) = \int_{a_{io}}^{a_i} \frac{da_i}{a_i^d} = -\Psi_i (t - t_o) \qquad i = 1,2,3 \tag{26}$$

Determinarea ordinului de dezactivare este posibilă în continuare prin metoda clasică, comparând dependența $F(a_i)$ pentru diferite valori ale parametrului *d*, cu cea rezultată din determinări experimentale.

Pentru $d = 1$, ecuația (26) devine:

$$\ln \frac{a_{io}}{a_i(t)} = \Psi_i (t - t_o) \qquad i = 1,2,3 \tag{27}$$

Din relațiile (24) și (25) se poate obține:

$$\frac{\bar{v}_{RJ}(t_o)}{\bar{v}_{RJ}(t)} = \frac{a_{io}}{a_i(t)} \tag{28}$$

Calculând vitezele medii în strat din compozițiile la intrare și ieșire determinate experimental, se obțin valori ale raportului $a_{io}/a_i(t)$ ce intervine în relația (27).

În relația (29) asocierile între indicii J și i sunt definite de ecuațiile chimice (1), (2) și (3) ($J = O$ cu $i = 1$; $J = P$ cu $i = 2$, respectiv $J = M$ cu $i = 3$).

Din relațiile (25), (27) și (28) în care $C_{Jo} = 0$, exprimând concentrațiile molare funcție de fracțiile molare (în ipoteza comportării ideale a amestecului de reacție) se obțin relațiile:

$$\ln \frac{y_{Of}(t_o)}{y_{Of}(t)} = \Psi_1 (t - t_o) \tag{29}$$

$$\ln \frac{y_{Pf}(t_o)}{y_{Pf}(t)} = \Psi_2 (t - t_o) \tag{30}$$

$$\ln \frac{y_{Mf}(t_o)}{y_{Mf}(t)} = \Psi_3 (t - to) \tag{31}$$

Reprezentând grafic expresiile $\ln \dfrac{y_{Jf}(t_o)}{y_{Jf}(t)}$ funcție de $t - t_o$, se obțin dependențe practic lineare (fig. 1).

S-au comparat prin proceduri asemănătoare și dependențe corespunzătoare altor valori întregi pentru d.

Cele mai bune concordanțe între dependențele teoretice și cele experimentale, s-au obținut pentru ordinul unu ($d = 1$).

Valorile parametrilor $\psi_1$, $\psi_2$ și $\psi_3$ se pot aproxima din pantele dreptelor reprezentate în figura 1. O evaluare mai corectă se obține însă aplicând metoda celor mai mici pătrate. În acest scop se notează:

$$z = \ln \frac{y_{Jf}(t_o)}{y_{Jf}(t)};$$

$$E = \sum_{n=1}^{N} (z_n - \Psi_i \theta_n)^2. \qquad \theta_n = t_n - t_0$$

în care indicele $n$ reprezintă momentele timpului de operare, la care sunt precizate concentrațiile amestecului de reacție în tabelul 1, iar $z_n$ valorile corespunzătoare ale variabilei z.

Din condițiile de minimizare a funcției de eroare E, aplicate succesiv pentru *o*-xilen, *p*-xilen și toluen, se obțin rezultatele:

$$\psi_1 = 2,372 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}; \ \psi_2 = 1,243 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}; \ \psi_3 = 2,546 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Aceste valori arată că intensitățile dezactivării catalizatorului în raport cu cele trei reacții luate în considerație, sunt diferite. Cea mai puțin pronunțată este dezactivarea în raport cu izomerizarea la *p*-xilen, produs a cărei moleculă are proprietăți difuzionale superioare în porii catalizatorului zeolitic (comparativ cu *o*-xilenul sau trimetil benzenul).

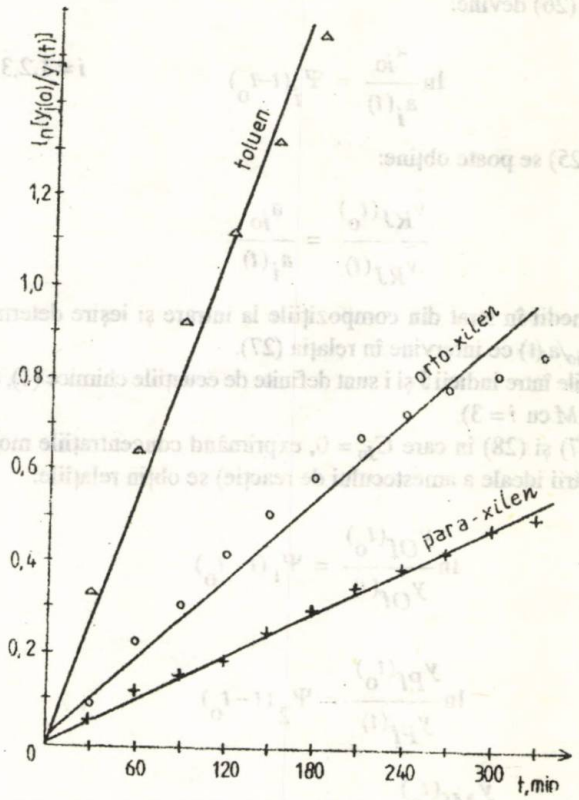



Fig. 1. Reprezentări grafice la determinarea ordinului de dezactivare

**b. Estimarea parametrilor ce intervin în expresiile vitezelor de reacție**

După cum s-a mai precizat, din relația (25) se pot obține valori medii ale vitezelor de formare $\bar{v}_{RJ}$ ale celor trei specii de referință, la diferite momente ale timpului de operare a stratului catalitic.

Totodată la fiecare din aceste momente, cunoscându-se compozițiile la intrarea și respectiv ieșirea din strat, se pot calcula valori medii ale presiunilor parțiale ce intervin în expresiile de viteză (12) -(14).

La orice moment de timp $t_n$, se pot scrie relațiile aproximative;

$$\bar{v}_{R,O} = k_1\left(\bar{p}_A - \frac{\bar{p}_O}{K_{p1}}\right)a_1/\bar{D}$$

$$\bar{v}_{R,P} = k_2\left(\bar{p}_A - \frac{\bar{p}_P}{K_{p2}}\right)a_2/\bar{D} \qquad (32)$$

$$\bar{v}_{RM} = k_3\left(\bar{p}_A^2 - \frac{\bar{p}_M\bar{p}_S}{K_{p3}}\right)a_3/\bar{D}^2$$

$$\bar{D} = 1 + K_A\bar{p}_A + K_O\bar{p}_O + K_P\bar{p}_P + K_M\bar{p}_{M'} + K_S\bar{p}_S$$

Relațiile (32) se utilizează în continuare sub forme linearizate în raport cu parametrii necunoscuți, introducând relațiile:

$$W_1 = \left(\bar{p}_A - \frac{\bar{p}_O}{K_{p1}}\right)a_1/\bar{v}_{R,O} \qquad W_2 = \left(\bar{p}_A - \frac{\bar{p}_P}{K_{p2}}\right)a_1/\bar{v}_{R,P}$$

$$W_3 = \sqrt{\left(\bar{p}_A^{-2} - \frac{\bar{p}_M \bar{p}_S}{k_{p3}}\right) a_3 / \bar{v}_{R,M}} \qquad b_{oi} = 1/k_i; \quad b_{1i} = K_A/k_i \tag{33}$$

$$b_{2i} = K_O/k_i \qquad b_{3i} = K_P/k_i \qquad b_{4i} = K_M/k_i \qquad b_{5i} = K_S/k_i; \quad i = 1,2$$

$$b_{o3} = 1/\sqrt{k_3}; b_{13} = K_A/\sqrt{k_3}; b_{23} = K_O/\sqrt{k_3}; \; b_{33} = K_P/\sqrt{k_3}; \; b_{43} = K_M/\sqrt{k_3}; b_{53} = K_S/\sqrt{k_3}$$

$$x_1 = \bar{p}_A; \quad x_2 = \bar{p}_O; \quad x_3 = \bar{p}_P; \quad x_4 = \bar{p}_M; \quad x_5 = \bar{p}_S$$

Cu aceste notații, relațiile (32) pot fi aduse la forma lineară:

$$W_i = b_{oi} + \sum_{m=1}^{5} b_{mi} X_m \qquad i = 1,2,3 \tag{34}$$

Pentru estimarea parametrilor $b_{mi}$ s-a preferat aplicarea metodei celor mai mici pătrate în mod separat pentru fiecare reacție, utilizând funcția de eroare:

$$E_i = \sum_{n=0}^{N} [W_i(t_n) - b_{oi} - \sum_{m=1}^{5} b_{mi} x_m(t_n)]^2 \tag{35}$$

Din condițiile de minimizare a funcțiilor $E_i$ în raport cu parametrii necunoscuți $b_{mi}$, s-au dedus valorile estimate ale acestora și în continuare, din relațiile (33), valori estimate ale parametrilor expresiilor de viteză.

De subliniat că prin această procedură se obțin trei seturi de valori pentru constantele de echilibru de adsorbție, din medierea cărora s-au obținut valorile reținute în final.

Din aplicarea metodei diferențiale utilizând datele din tabelul 1 s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

| | |
|---|---|
| $k_1 = 0{,}0398 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm} \ \text{min}}$; | $k_2 = 0{,}147 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm} \ \text{min}}$ |
| $k_3 = 0{,}603 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm}^2 \ \text{min}}$; | $k_A = 0{,}754 \ \text{atm}^{-1}$; $K_O = 1{,}239 \ \text{atm}^{-1}$ |
| $K_P = 1{,}721 \ \text{atm}^{-1}$; | $K_M = 0{,}943 \ \text{atm}^{-1}$; $K_S = 1{,}091 \ \text{atm}^{-1}$ |

**Metoda integrală**

Valorile obținute aplicând metoda diferențială sunt afectate de erorile introduse prin aproximarea derivatelor în ecuațiile (23), cu rapoarte de diferențe finite.

O rafinare a acestor valori este posibilă, aplicând în continuare o metodă de tip integral. În aplicarea acestei metode, ecuația de bilanț masic se utilizează în forma diferențială (23), din care valorile teoretice ale concentrațiilor la ieșirea din strat, se obțin prin integrare numerică.

Pentru estimarea parametrilor cinetici, se definește funcția de eroare:

$$E = \sum_{n=0}^{N} \sum_{J=A}^{S} [y^t_{Jf}(t_n) - y^{exp}_{Jf}(t_n)]^2 \tag{36}$$

**Tabelul 3**

| | |
|---|---|
| $k_1 = 0{,}04345 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm} \ \text{min}}$ ; | $k_2 = 0{,}1348 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm} \ \text{min}}$ |
| $k_3 = 0{,}0131 \ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \ \text{atm}^2 \ \text{min}}$ ; | $K_A = 0{,}7778 \ \text{atm}^{-1}$; |
| $K_O = 0{,}9024 \ \text{atm}^{-1}$; | $K_P = 1{,}6785 \ \text{atm}^{-1}$; $K_M = 0{,}9417 \ \text{atm}^{-1}$ |
| $K_S = 1{,}081 \ \text{atm}^{-1}$; | $\psi = 5{,}053 \cdot 10^{-3} \ \text{min}^{-1}$ |

Minimizarea funcției $E$ în raport cu parametrii modelului este realizabilă utilizând metode de optimizare (regresie neliniară). În această lucrare s-a utilizat metoda Powell, în varianta formulată în referința [8].

Pentru simplificarea calculului, activitatea catalizatorului în raport cu cele trei reacții se consideră aceeași. Parametrii, ce urmează a fi estimați, sunt: $\psi$, $k_1$, $k_2$, $k_3$, $K_A$, $K_O$, $K_P$, $K_M$, $K_S$.

Pentru estimarea acestora, explorările nu s-au efectuat simultan pe direcțiile celor 9 parametri, ci succesiv, pe grupuri de 4 și respectiv 5.

Într-o primă etapă, s-a efectuat minimizarea în raport cu $\psi$, $k_1$, $k_2$ și $k_3$, păstrând constanți ceilalți parametri. Într-o a doua etapă s-a reluat minimizarea în raport cu $K_A$, $K_O$, $K_p$, $K_M$ și $K_S$ păstrând constanți primii patru. Apoi, procedura s-a reluat până la realizarea convergenței.

Ca valori de start în procedurile de minimizare s-au utilizat rezultatele estimării prin metoda diferențială. Calitatea bună a valorilor de start permite obținerea convergenței într-un număr redus de iterații.

Pentru exemplul considerat, s-au obținut valorile parametrilor cinetici prezentate în tabelul 3.

După cum se poate constata din aceste rezultate valorile constantelor de echilibru de adsorbție $K_J$ sunt relativ apropiate, ceea ce duce la posibilitatea formulării unui model cinetic simplificat, în care cele cinci constante de echilibru se aproximează egale. În acestă variantă, numitorul expresiilor de viteză (12) - (14), devine:

$$D = 1 + K_\alpha p \tag{37}$$

Parametrul $K_\alpha$ s-a calculat prin medierea valorilor estimate ale constantelor de echilibru de adsorbție $K_A$, $K_o$, $K_p$, $K_M$ și $K_S$ ($K_\alpha = 0{,}95 \ \text{atm}^{-1}$).

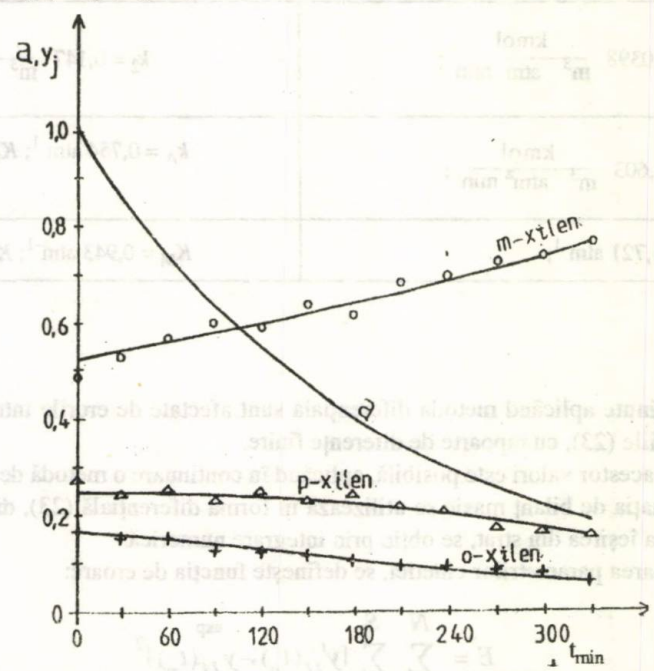



Fig. 2. Evoluții în timp ale fracțiilor molare ale celor trei izomeri ai xilenului
(punctele marcate reprezintă rezultate experimentale, iar liniile evoluții teoretice)

În figura 2 sunt reprezentate grafic evoluțiile în timp ale concentrațiilor speciilor chimice la ieșirea din stratul de catalizator. Valorile teoretice ale acestora au fost calculate prin integrarea ecuațiilor de bilanț masic (23). După cum se poate constata, s-a obținut o bună concordanță între valorile teoretice și cele experimentale.

Utilizând expresiile de viteză simplificate prin relația (37), rezultatele integrării ecuațiilor de bilanț (23) sunt foarte apropiate de cele obținute cu expresiile de viteză complete. La precizia construcțiilor grafice din figura 2 cele două seturi de rezultate teoretice se suprapun (fiind reprezentate prin liniile continue).

Pentru a descrie cinetica procesului de izomerizare a *m*-xilenului se propun, în consecință, expresiile de viteză:

$$\bar{r}_i = k_i(p_A - p_O/K_{pi})\exp(-\psi t)/(1 + K_\alpha p),\ i = 1,2$$

$$r_3 = k_3(p_A^Z - p_M p_S/K_{p3})\exp(-\psi t)/(1 + K_\alpha p)^2$$

## Concluzii

S-a formulat o procedură de estimare a parametrilor cinetici pentru expresii de viteză a proceselor catalitice cu includerea efectului dezactivării catalizatorului. Aceasta include o etapă de tip diferențial și una de tip integral. Inițiind explorările specifice metodei integrale cu rezultatele aplicării metodei de tip diferențial, timpul de calcul necesar estimării se reduce, în mod apreciabil, comparativ cu situația în care calculul ar fi inițiat dintr-un punct ales în mod arbitrar.

Principiul metodei este ilustrat luând ca exemplu procesul de izomerizare a *m*-xilenului.

## Notații

$C_J$ - concentația speciei $J$ în amestec;
$C_{Jo}$, $C_{Jf}$ - valorile lui $C_J$ la intrarea și respectiv ieșirea din stratul catalitic;
$k_1$, $k_2$, $k_3$ - constante de viteză de reacție;
$K_{f,i}$ - constanta de echilibru exprimată în raport cu fugacitățile, pentru reacția $i$;
$K_{pi}$ - constantă de echilibru exprimată în raport cu presiunile parțiale;
$K_J$, ($J$ = A,O,P,M,S) - constanta de echilibru de adsorbție a speciei $J$;
$p$ - presiunea de lucru;
$p_J$ - presiunea parțială a speciei $J$;
$\Delta G^\circ_{R,i}$, $\Delta H^\circ_{R,i}$, $\Delta S^\circ_{Ri}$ - variațiile entalpiei libere standard, entalpiei și respectiv entropiei în reacția $i$;
$T_o$ - temperatura corespunzătoare condițiilor de referință (298 K);
$r_i$ - viteza echivalentă a reacției i (kmoli/m$^3$ strat $s$);
$r^o_i$ - valoarea lui $r_i$ corespunzătoare catalizatorului proaspăt (nedezactivat);
$v_{RJ}$ - viteza de formare a speciei $J$;
$\tau$ - durata de staționare în strat a amestecului de reacție;
$\tau_o$ - durata totală de staționare (0,32 min)
$t$ - durata de operare a catalizatorului;
$t_o$ - moment de referință în calculul activității;
$X$ - centru activ al suprafeței interne;
$y^t_{Jf}$, $y^{exp}_{Jf}$ - valori teoretice, respectiv experimentale, ale fracției molare a speciei $J$ la ieșirea din stratul catalitic.

## Indici

A - *m* - xilen;
O - *o*-xilen;
P- *p* - xilen;
M - toluen;
S - tri-și polimetil benzeni.

## Bibliografie


1. CAPPELAZZO, O., GIACOMO, C., MESSINA, G și MORBIDELLI, M., Ind. Eng.Chem.Res., **30**, 1991, p. 2280
2. YU-GUANG, Li, CHANG, X. și ZENG, Z., Ind. Eng. Chem.Res., **31**, 1992, p. 187
3. MIHAIL, R. și MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
4. CORMA, A. și CORTES, A., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **19**, 1980, p. 263
5. REID, R.C., PRAUSNITZ, M și SHERWOOD, T., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, N.Y., 1977
6. MANTHA, R., BHATIA, S. și RAO, M.S., Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 1991, p. 281
7. SĂNDULESCU, I., BOZGA, G și LĂCĂTUȘ, M., lucrare în curs de publicare
8. MIHAIL, R., și VARGANCSIK, G., Rev. Chim. (București), **29**, 1978, p. 548


Intrat în redacție: 3 VIII 1993

CONSTANTIN DĂESCU
HORIA IOVU
ZLATIMIR STANOIEV
IOAN MACARIE

# Agenți de dispersie rezolici

C.Z.: 66. 063. 622

*In the paper applicative properties of O-alkylatedsulphomethylated resole-structure dispersants are presented. Dispersing activity VS. structural characteristics that modify the hydrophilic/lipophilic balance (HLB) are correlated.*

Stabilizarea suspensiilor apoase de substanțe solide, insolubile în apă, cu dimensiunea medie a particulei de ordinul unui micron se realizează cu ajutorul agenților de dispersie. Aceștia sunt substanțe solubile în apă obținute prin grefarea pe o structură hidrofobă a grupelor solubilizante. Se obține în cadrul aceleiași molecule o zonă centrală hidrofobă cu afinitate pentru substanțe insolubile în apă, mai mult sau mai puțin hidrofobe și o zonă puternic hidrofilă. Dispersanții au structura asemănătoare tensidelor, dar prin balanța hidrofil/hidrofob înclinată net în favoarea hidrofiliei prezintă proprietăți tensioactive neînsemnate. Compusul clasic este dinaftil-metan-2, 2'-disulfonatul de sodiu (Dispersil WS) în care zona dinaftil-metanică reacționează prin interacțiuni hidrofob-hidrofob cu structura hidrofobă a pigmenților și coloranților de dispersie, iar grupele sulfonice asigură hidrofilia întregului complex. Se obțin astfel dispersii apoase stabile de coloranți și pigmenți organici, utile în vopsirea fibrelor hidrofobe în fază apoasă.

Din punct de vedere structural dispersanții folosiți astăzi sunt produse de condensare cu formaldehidă a acizilor aril-sulfonici [1-10], rezoli sulfometilați [11-16], săruri ale acizilor lignin-sulfonici [19-22], novolacuri alchilfenolice polietoxilate și terminal sulfatate [17,18], esteri sulfosuccinici [24-26] etc. Se obțin prin condensarea în fază apoasă a aldehidelor inferioare cu hidrocarburi sau amestecuri de hidrocarburi aromatice sulfonate [1-7,11], condensarea fenolilor și naftolilor substituiți cu formaldehidă în prezența sulfiților sau bisulfiților [13,14], modificarea ligninelor rezultate prin procedeul sulfit sau sulfat prin degradarea cu hidroxid de sodiu, agenți oxidanți, acid azotic, acid sulfuric, tratare cu formaldehidă sau sulfit de sodiu [19-22], polietoxilarea unor novolacuri obținute din nonilfenol urmată de sulfatarea sau sulfonarea extremității lanțului [17,18], esterificarea anhidridei maleice și adiția de sulfit de sodiu [24,26]. Reglarea balanței hidrofil/hidrofob prin sinteză se realizează la introducerea în amestecul de reacție a nonilfenolului [12], toluenului [7], a acidului dodecilbenzensulfonic [16], diizopropilnaftalinsulfonatului de sodiu [2], acidului naftalinsulfonic [3], la folosirea unui amestec de două tipuri de dispersanți [11,26], la mărirea hidrofobiei prin benzilarea, benzoilarea, benzoinilarea hidrocarburilor supuse sulfonării [1,2], prin O-modificarea rezolilor sulfometilați și novolacurilor cu etilenoxid etilenclorhidrină, propilenclorhidrină, acid monocloracetic [15,26].

Principalul domeniu de aplicație a dispersanților este dispersarea coloranților azoici și de cadă destinați vopsirii fibrelor sintetice hidrofobe din dispersii apoase. Aceasta se face prin măcinarea acestora în prezența dispersanților [1,5,7,11-14] sau prin sinteza coloranților de dispersie în prezența acestora în mediul de reacție [23,37]. Dispersează, de asemenea, pigmenții și umpluturile anorganice [16,24], fluidizează betoanele și mortarele [10,25,28,29,38-40], pastele de pigmenți și umpluturi anorganice [27], fluidele de foraj [30-32], pulberile biocide [2,17], se folosesc drept desincrustanți de cazan [41] și în

Ing.CONSTANTIN DĂESCU, ing. ZLATIMIR STANOIEV și ing.IOAN MACARIE, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială. Dr. ing. HORIA IOVU. Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială.

compoziția hârtiei de copiere electrofotografice [42].

Determinarea proprietăților dispersante la nivel calitativ se face prin verificarea în timp a stabilității dispersiei [18], probe de filtrare și migrare pe hârtie de filtru [2,13], probe de centrifugare a dispersiei [13,14], de determinare microscopică a dimensiunilor [12], de păstrare în suspensie a pigmenților rezultați prin oxidarea unor esteri sulfurici ai formei reduse a coloranților de cadă și a unor pigmenți azoici [18]. Ultima metodă permite și evaluarea cantitativă a acestor proprietăți [33].

În această lucrare se determină proprietățile aplicative ale unor dispersanți cu structură de rezoli sulfometilați în funcție de principalele caracteristici structurale, care afectează balanța hidrofil/hidrofob. Se studiază reticularea, sulfometilarea și O-alchilarea.

**Partea experimentală**

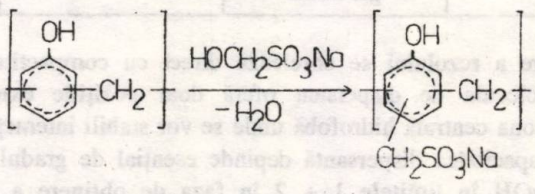
S-au sintetizat rezoli sulfometilați folosind fenol p.a. Reactivul, soluții de formaldehidă de 37%, soluție bisulfitică 35% și etilenoxid de calitate tehnică, etilen- și propilenclorhidrină purrum Fluka și hidroxid de sodiu p.a. Chemapol. Se lucrează după următorul mod de lucru: a) *Sinteza rezolului.* Se agită la 70-75°C o soluție conținând 1 mol fenol, 1,5 moli formaldehidă (soluție 37%) și 0,15 moli hidroxid de sodiu timp de 6-8 h, când rezultă o soluție brună omogenă, transparentă de rezol cu un conținut de fenol liber de circa 10%; b) *Sulfometilarea rezolului* are loc la 90-95°C cu o soluție de oximetansulfonat de sodiu, preparată separat din 0,25 moli hidroxid de sodiu, 1 mol formaldehidă și 1 mol bisulfit de sodiu, adăugată soluției de rezol obținută anterior. După 5-6 h conținutul de fenol liber scade la circa 4,5% sau rămâne constant. Rezultă o soluție brună, clară, de rezol sulfometilat de *p*H = 10,5, viscozitate 12,4 cP și activitate dispersantă 1,48, care se poate utiliza drept dispersant; c) *Alchilarea.* Cantitatea de rășină corespunzătoare de 1,5 moli fenol se tamponează cu acid acetic până la *p*H = 8-8,5 și se etoxilează în autoclavă sub agitare la 95°C cu 2,25 moli etilenoxid în 2 h. Se răcește și se descarcă soluția brună, limpede, cu viscozitate 22,5 cP și activitate de dispersare 1,68.

S-au determinat: capacitatea de dispersie după metoda spectrofotometrică [33], viscozitatea cu viscozimetrul Höppler și conținutul de fenol liber prin metoda bromometrică.

**Rezultate și discuții**

S-au sintetizat câteva serii de agenți de dispersie cu structură de rezoli sulfometilați la nucleu și alchilați la grupa hidroxilică. S-a măsurat spectrofotometric activitatea de dispersie (K*) prin cantitatea maximă de colorant de cadă păstrată în dispersie de un gram de dispersant [33].

Caracterul hidrofil al produselor depinde în mare măsură de numărul grupelor metansulfonice și prea puțin de numărul de grupe hidroxilice fenolice. Prin sinteza unei serii de compuși cu grad diferit de sulfometilare se evidențiază dependența proprietăților de indicele de sulfometilare (s). Acesta este dat de raportul molar $HOCH_2SO_3Na/PhOH$ utilzat în sinteză.




În tabelul 1 sunt prezentate proprietățile produselor obținute la indice de sulfometilare 0,35 ÷ 1,25. Se poate observa un maxim de activitate dispersantă la un indice de 0,95 însoțit, din păcate, de o viscozitate prea mare pentru scopurile direct aplicative, care cer un optim de 7-15 cP. Viscozitatea crește cu scăderea indicelui de sulfometilare până la obținerea unei mase solide translucide, încă solubilă în mediu alcalin la $s = 0,65$, dar insolubilă și casantă la $s = 0,35$-$0,5$. Corespunzător creșterii indicelui de sulfometilare scade și conținutul de fenol liber de la 10-13% în rezolul inițial la 5,1% la sulfometilare avansată. Activitatea dispersantă scade la $s = 0,95$ din cauza scăderii accentuate a hidrofobiei, cu obținerea unor produse foarte solubile în apă. La scăderea acestui indice hidrofilia produselor scade odată cu creșterea masei moleculare medii până la gelifiere.

**Tabelul 1**

DEPENDENȚA PROPRIETĂȚILOR APLICATIVE DE INDICELE DE SULFOMETILARE (s)

| Nr. | Indice de sulfometilare | Aspect | S.U., % | % PhOH liber | v, cP | Activitatea dispersantă K* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,35 | la 2h gel. | 42,1 | 9,3 | - | (insol.) |
| 2. | 0,50 | la 2, 5h gel. | 43,8 | 8,4 | - | (insol.) |
| 3. | 0,65 | la 3h gel. | 48,5 | 7,5 | - | 0,90 |
| 4. | 0,80 | soluție | 53,1 | 7,7 | 101,0 | 1,95 |
| 5. | 0,95 | soluție | 55,1 | 6,3 | 30,5 | 2,55 |
| 6. | 1,00 | soluție | 55,8 | 6,0 | 30,0 | 1,54 |
| 7. | 1,10 | soluție | 55,7 | 5,8 | 10,1 | 1,43 |
| 8. | 1,25 | soluție | 56,3 | 5,1 | 7,7 | 0,94 |

**Tabelul 2**

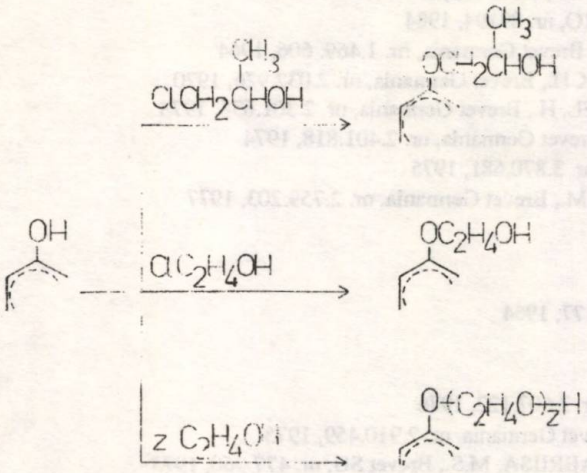
DEPENDENȚA PROPRIETĂȚILOR APLICATIVE DE GRADUL DE RETICULARE (*r*)

| Nr. | Gradul de reticulare | Aspect | v, cP | Activitate dispersantă, K* |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,00 | soluție | 8,6 | 0,66 |
| 2. | 0,20 | soluție | 5,5 | 0,78 |
| 3. | 0,35 | soluție | 8,0 | 0,98 |
| 4. | 0,50 | soluție | 10,2 | 1,66 |
| 5. | 0,65 | soluție | 12,2 | 1,55 |
| 6. | 0,80 | soluție | 20,2 | 1,10 |
| 7. | 0,90 | gel moale | - | - |
| 8. | 1,00 | gel casant | - | - |

Gradul de reticulare a rezolului se corelează direct cu compactitatea moleculei și creșterea caracterului hidrofob. Molecula de dispersant oferă doar pozițiile exterioare *o/p* procesului de sulfometilare și prezervă zona centrală hidrofobă unde se vor stabili interacțiunile hidrofob/hidrofob cu produsele de dispersat. Capacitatea dispersantă depinde esențial de gradul de reticulare. Modificarea raportului molar $CH_2$//PhOH în limitele 1 ÷ 2 în faza de obținere a rezolului la un indice de sulfometilare $s = 0,5$ duce la proprietățile prezentate în tabelul 2.

Se consideră drept grad de reticulare ($r$) diferența între raportul molar $CH_2O$/PhOH utilizat la sinteza rezolului și valoarea 1 necesară realizării macromoleculei lineare nereticulată. Produsul obținut la raport molar 1 ($r = 0$) și indice de sulfometilare $s = 0,5$ are slabe proprietăți dispersante. Pe măsura creșterii masei moleculare și a reticulării, crește activitatea dispersantă până la reticulări de peste 0,65, când compactizarea moleculei nu mai permite o sulfometilare suficientă a pozițiilor fenolice libere și are loc gelifierea. Aceasta intervine la circa 30 min după începerea sulfometilării și produsul devine insolubil în fază apoasă, chiar și în mediu alcalin la cald.

Mărirea hidrofobiei produselor se realizează și pe calea alchilării grupelor hidroxilice fenolice cu etilen-și propilenclorhidrină, respectiv cu etilenoxid. Se obține totodată și o stabilizare a proprietăților dispersante la modificarea *p*H-ului mediului de lucru.



Pentru un produs cu grad de reticulare 0,4 şi indice de sulfometilare 0,5, cu activitatea dispersantă iniţială 0,5 prin *O*-alchilare creşte activitatea dispersantă (tabelul 3). La utilizarea alchilen-clorhidrinelor se realizează doar monoalchilare, în timp ce utilizarea etilenoxidului duce la o polietoxilare decisă doar de cantitatea de agent de alchilare. Mărirea hidrofobiei la un produs cu activitate dispersantă de peste 1,5 duce la o scădere a proprietăţilor dispersante.

**Tabelul 3**

DEPENDENŢA PROPRIETĂŢILOR APLICATIVE DE *O*-ALCHILARE

| Nr. | Reactant | z | ν, cP | Activitatea dispersantă, K* |
|---|---|---|---|---|
| 0 | - | 0 | 12,25 | 0,5 |
| 1 | $ClC_2H_4OH$ | 1,0 | 18,10 | 0,71 |
| 2. | $ClCH_2CHMe\text{-}OH$ | 1,0 | 20,20 | 0,82 |
| 3. | $C_2H_4O$ | 1,1 | 17,85 | 0,78 |
| 4. | $C_2H_4O$ | 1,7 | 21,75 | 0,83 |
| 5. | $C_2H_4O$ | 2,0 | 25,12 | 0,84 |
| 6. | $C_2H_4O$ | 2,5 | 26,10 | 1,16 |

## Concluzii

Cele mai bune rezultate se obţin în toate cele trei procedee la produse cu caracter hidrofob mai accentuat, care să permită interacţiuni hidrofob/hidrofob puternice, care însă sunt la limita aplicabilităţii practice din cauza viscozităţii mari, respectiv a pericolului de gelifiere în timpul sintezei.

Produsele obţinute au fost testate în calitate de agenţi de dispersie la vopsirea fibrelor poliesterice sub presiune şi prin procedeul Thermosol, la condiţionarea coloranţilor de dispersie şi cadă [34], la fluidizarea pastelor concentrate de pigmenţi şi umpluturi anorganice [27], la fluidizarea mortarelor şi betoanelor pe bază de ciment Portland [28].

## Bibliografie


1.RAMANATHAN, V. şi DEFAGO, R., Brevet Germania, nr. 1.469.664, 1965
2. BLACK, W., DRYHURST-PAGET, H.P. şi TOPHAN, A., Brevet Anglia, nr. 1.239.016, 1968
3. VAHALA, J., Brevet Cehoslovacia, nr. 117.514, 1964
4. NEBEL, H.J., STANGER, H., HERTEL, O. şi PALM, A., Brevet Germania, nr. 1,137.005, 1961
5. NEBEL, H.J., STANGER, H., HERTEL, O. şi PALM, A., Brevet Germania, nr. 1.156.791, 1963
6. HERTEL, O. şi NEBEL, H.J., Brevet Germania, nr. 1.152.405, 1962
7. STANLEY, W. şi CHATTEN, H., Brevet Anglia, nr. 1.507.772, 1976

8. TOSHIYUKI KITSUDA, CHOJI YAMAKAWA, şi KENICHI HATTORI, Brevet SUA, nr. 3.788.868, 1974
9. PALEA, R., DĂNESCU, C. şi MACARIE, I., Brever RO, nr. 93898, 1987
10. POPESCU, G., IFRIM,S. şi BALCAN, M., Brevet RO, nr. 89194, 1984
11. DANBACH, E., PREUGSCHAS, H. şi BELDE, H., Brevet Germania, nr. 1.469. 606, 1964
12. DEUBEL, R., DIERY, H., KLINNER,W., şi LIST, K.H., Brevet Germania, nr. 2.032.926, 1970
13. BÖHN, H., DEUBACH, E., WEISER, D. şi WINDEL, H., Brevet Germania, nr. 2.301.638, 1973
14. BÖHM, H., DEUBACH, E. şi HARRMANN, M., Brevet Germania, nr. 2.401.818, 1974
15. FALKEHAG, S.I. şi BAILEY, C.W., Brevet SUA, nr. 3.870.681, 1975
16. DIETZ, E., GROSSMANN, M. şi MAIAKOWSKI, M., Brevet Germania, nr. 2.759.203, 1977
17. (Hoechst AG), Brevet Anglia, nr. 1.388.251, 1973
18. (Hoechst AG), Brevet Anglia, nr. 1.425.391, 1973
19. BENKO, J., Brevet SUA, nr. 3.546.197, 1970
20. WILEY,A.J. şi BENKO, J., Brevet SUA, nr. 3.148.177, 1964
21. MORIMOTO, T., Brevet SUA, nr. 3.270.001, 1966
22. (Westvaco Co), Brevet Anglia, nr. 2.148.884, 1985
23. MÖLLS, H.H. şi HÖRNLE, R., Brevet Germania, nr. 2.607.122, 1976
24. REITZ, G., BOEHMICE, G. şi JAKOBS, K.H., Brevet Germania, nr. 2.910.459, 1975
25. ORENTLICHER, L.L., GROCEAKOV, G.I. şi HRABRIISA, M.S., Brevet SU, nr. 477.960, 1973
26. UHRIG, H. şi EHL, K., Brevet Germania, nr. 3.104.991, 1981
27. DĂESCU, C., CRIŞAN, I şi NABOSNYI, L., Brevet RO, nr. 97.196, 1987
28. DĂESCU, C., CERNAT, E. şi FLUIERAŞ, G., Brevet RO, nr. 96.165, 1988
29. DĂESCU, C., FLUIERAŞ, Gh. şi MACARIE, I., Brevet RO, nr. 96.166, 1988
30. (Japan Met. Chem. Co.), Brevet SUA, nr. 4.572.719, 1986
31. MERŢA, G.S., DĂNEŢ, D.R. şi CONSTANTINESCU, R., Brevet RO, nr. 89.736, 1988
32. PETRE, I., IRIMOIU, G. şi TUDOR, J., Brevet RO, nr. 87.710, 1983
33. DĂESCU, C., Industria uşoară, nr. 9, 1989, p. 429
34. GHINESCU, I., GAGEONEA, D., DRAGOMIR, V., PALEA,R., MACARIE,I. şi DĂESCU, C., Brevet RO, nr. 98.455, 1989
35. BRAID, A.W. şi TOMLISON, R.W., Brevet Anglia, nr. 1.551.829, 1975
36. BENNDORF, U., FRITSCH, H. şi KEIL, A., Brevet DDR, nr. 207.630, 1982
37. BÖCKMANN, K., Brevet Germania, nr. 2.847.532, 1978
38. KENICHI HATORI, Bervet Germania, nr. 1.238.831, 1965
39. VOLLICK, C.A. şi WESTWOOD, N.J., Brevet SUA, nr. 3.215, 1965
40. KENICHI HATORI, TYOJI YAMAKAVA şi AKITOSHI TOJI, Brevet SUA, nr. 3.686.133, 1982
41. JONES, T.I., RICHARDSON, N. şi HARRIS, A., Brevet Anglia, nr. 1.369.429, 1970
42. KAKEI SAKAGUCHI, NABORU MORIYAMA, HIROTAKA TAKEMOTO, Brevet SUA, nr. 3. 904, 410, 1975

Intrat în redacţie: 26 XI 1992

IOAN BOC
IOAN MACARIE
ROMULUS PALEA

# Coloranți reactivi chinoxalinici

## I. Sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic

C.Z.: 668. 8

*The paper is devoted to a systematic study concerning the steps encountered in the synthesis of 2,3-dihydroxy-6-quinoxalinecarboxylic acid.*
*The experiments carried out led to a modification in the reaction conditions of the amination step of 3-nitro-4-chlorobenzoic acid, resulting in significantly diminished completion time for this process. An original methods was found for the reduction of 3-nitro-4-aminobenzoic acid under very accessible conditions with increased yields of 3,4-diaminobenzoic acid. More rigorous conditions have been established for the cyclization of 3,4-diaminobenzoic acid to 3,4-dihydroxy-6-quinolinecarboxylic acid.*

### Considerații generale

Coloranții reactivi diclor-chinoxalinici reprezintă una dintre cele mai importante clase de produși tinctoriali, utilizați la vopsirea rezistentă a fibrelor naturale.

Dezvoltarea spectaculoasă, pe care o cunosc coloranții reactivi, este determinată de obținerea unor rezistențe superioare ale vopsirilor, datorită formării unor legături covalente colorant-suport textil. Confirmarea importanței pe care o prezintă produsele reactive este atestată de cele 39 de clase de coloranți reactivi comercializați de firmele producătoare de coloranți [1].

Unul dintre cei mai importanți intermediari în sinteza coloranților reactivi chinoxalinici este acidul 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic.

În literatura de specialitate se prezintă mai multe variante de sinteză a intermediarului, pornind de la diverse materii prime.

Procedeul, care s-a impus ca variantă cu posibilități reale de aplicare în practică, utilizează drept materie primă de strat acidul *p*-clorbenzoic. Sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic, pornind de la acidul *p*-clorbenzoic, cuprinde patru etape:

a. Nitrarea acidului *p*-clorbenzoic;
b. Sinteza acidului 3-nitro-4-aminobenzoic;
c. Reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic;
d. Sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic.

Nitrarea acidului *p*-clorbenzoic se realizează în diverse condiții, prin utilizarea amestecurilor nitrante de concentrații variabile și la temperaturi diferite [2-3].

Prin aminarea acidului 3-nitro-4-clorbenzoic, la temperaturi moderate și presiuni corespunzătoare, se obține cu randamente bune sarea de amoniu a acidului 3-nitro-4-aminobenzoic [4-5].

Reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic poate fi perfectată în cele mai diverse condiții, în funcție de natura agentului reducător. Literatura de specialitate prezintă generalități privind reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic și posibilitatea de hidrogenare catalitică a intermediarului, rezultatele fiind, surprinzător, modeste [6].

Dr. ing. IOAN BOC, ing. IOAN MACARIE și dr. ing. ROMULUS PALEA. Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială.

Indicațiile privind ciclizarea acidului 3,4-diaminobenzoic la acid 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic sunt cu mult mai numeroase și se diferențiază în funcție de natura agentului ciclizant și de solventul folosit. În faza de ciclizare se utilizează frecvent acidul oxalic și mai rar esterul etilic al acestuia. Procesul se desfășoară în mediu apos [7] sau alcoolic [8-9], în prezența unor cantități catalitice de acizi minerali, respectiv în mediu de *o*-diclorbenzen, la temperaturi mai ridicate [10].

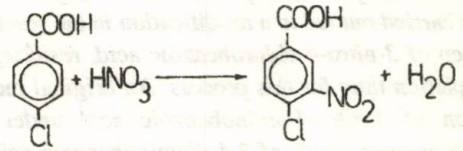
Investigațiile experimentale au urmărit stabilirea condițiilor optime de sinteză a acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic, intermediar de bază în sinteza coloranților reactivi chinoxalinici.

## Rezultate experimentale

*Nitrarea acidului p-clorbenzoic*

Variantele de nitrare a acidului *p*-clorbenzoic se diferențiază prin concentrația amestecului nitrant și temperatura la care se perfectează reacția. Din studiile experimentale preliminare s-a conturat varianta de nitrare cu amestec nitrant lipsit de apă, la temperatura de 0°C.

Nitrarea acidului *p*-clorbenzoic are loc conform reacției:




Cele mai semnificative rezultate obținute în etapa de nitrare, sunt prezentate în tabelul 1. Acidul 3-nitro-4-clorbenzoic a fost caracterizat cu ajutorul punctului de topire (182-183°C) și a spectrului în UV, $\lambda_{max}$ = 235,3 nm; 284 nm.

Analiza rezultatelor experimentale, obținute în faza de nitrare, evidențiază reproductibilitatea în bună parte a indicațiilor de literatură, dacă se asigură menținerea riguroasă a temperaturii la 0°C, pentru a evita reacția de polinitrare, care se produce cu ușurință la creșterea temperaturii cu doar câteva grade. Printr-un control riguros al debitului de amestec nitrant și printr-o agitare eficientă, se asigură desfășurarea procesului de nitrare în condiții cât mai optime.

Punctul de topire, obținut la diversele șarje, se situează aproape de valoarea produsului pur.

**Tabelul 1**

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN FAZA DE NITRARE

| Nr crt. | Reactanți | | | | Timp de picurare, h | Timp de perfectare, h | Temperatura, °C | Produs obținut, g | Randament, % | P.t., °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2SO_4$ 100%, g | Cl-$C_6H_4$-COOH, g | $H_2SO_4$ 100%, g | $HNO_3$ 100%, g | | | | | | |
| 1. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 1,5 | 6 | 0 | 141,2 | 87,8 | 180-183 |
| 2. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 2 | 7 | 0-2 | 143,5 | 89 | 179-180 |
| 3. | 252 | 62,6 | 53,8 | 27 | 2 | 7 | 0-1 | 72,5 | 90 | 181-183 |
| 4. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 2,5 | 8 | 0 | 145,2 | 90,1 | 180-181 |
| 5. | 289,8 | 72,2 | 60,8 | 31 | 2,5 | 6 | 0 | 83,9 | 90,5 | 180-183 |
| 6. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 1,8 | 7,5 | 0-1 | 147,8 | 91,7 | 181-183 |
| 7. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 2 | 7,5 | 0-1 | 147,6 | 91,6 | 181-184 |
| 8. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 2 | 8 | 0 | 148 | 91,8 | 181-184 |
| 9. | 504 | 125,2 | 107 | 54 | 2,3 | 8 | 0-1 | 150 | 93 | 180-183 |

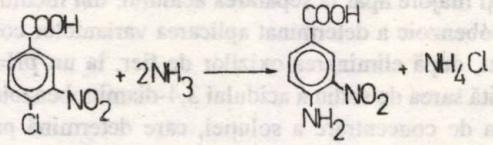
**Tabelul 2**

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN FAZA DE AMINARE

| Nr. crt. | Reactanți | | Timp, h | Temperatură, °C | Produs obținut, g. | Randament, % | P.t., °C | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ac-3-nitro-4- clorbenzoic, g | amoniac 25%, g | | | | | | |
| 1. | 300 | 1113 | 17 | 160-170 | 204,6 | 69 | - | Produsul s-a separat ca sare de amoniu |
| 2. | 430 | 1650 | 16 | 160-170 | 368,7 | 87 | - | |
| 3. | 163 | 600 | 12 | 180-190 | 102 | 70 | 294-295 | |
| 4. | 163 | 600 | 13 | 180-190 | 103,4 | 71 | 289-290 | |
| 5. | 100 | 370 | 12 | 180-190 | 66,6 | 74 | 288-290 | |
| 6. | 125 | 450 | 15 | 180-190 | 95,9 | 85 | 292-294 | |
| 7. | 100 | 360 | 16 | 180-190 | 84,7 | 94 | 290-292 | |
| 8. | 100 | 360 | 14 | 180-190 | 84 | 93,2 | 289-291 | |
| 9. | 140 | 500 | 15 | 180-190 | 121 | 92 | 288-290 | |

*Sinteza acidului 3-nitro-4-amino-benzoic*

Aminarea acidului 3-nitro-4-clorbenzoic s-a realizat după o variantă proprie, la temperaturi mai ridicate decît prevede literatura de specialitate în vederea reducerii timpului de reacție, situat în jur de 30 h. Aminarea s-a realizat într-o autoclavă de oțel de 5 l, folosind o soluție de amoniac de 25%. Aminarea acidului 3-nitro-4-clorbenzoic are loc conform reacției:




Cele mai importante rezultate obținute în faza de aminare sunt prezentate în tabelul 2.

Acidul 3-nitro-4-aminobenzoic a fost caracterizat cu ajutorul punctului de topire și al spectrului în UV. Produsul se prezintă sub formă de cristale galbene, având p.t. = 290-291°C. Spectrul UV prezintă următoarele caracteristici în metanol: $\lambda_{max}$ = 255 nm; 278 nm; 390 nm.

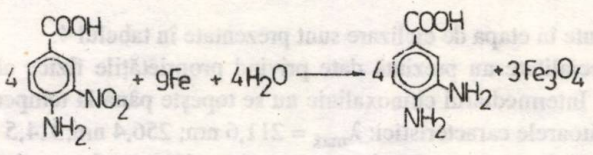
Prin efectuarea procesului de aminare la temperaturi mai ridicate și la presiuni corespunzătoare, s-a reușit reducerea consistentă a timpului de reacție. Separarea produsului de aminare nu se poate asigura întotdeauna cu randamente superioare datorită solubilizării în apă atât a sării de amoniu, cât și a acidului liber.

*Reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic*

În literatura de specialitate se prezintă diverse variante de reducere a nitroderivaților aromatici, folosind o gamă variată de agenți reducători, fără să existe referiri concrete la reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic.

Încercările experimentale au conturat varianta de reducere cea mai avantajoasă, utilizând fier în prezența electroliților, în mediu apos.

Reducerea nitroderivatului are loc conform ecuației generale:




Reducerea acidului 3-nitro-4-aminobenzoic s-a realizat după o variantă originală, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN FAZA DE REDUCERE

| Nr. crt. | Reactanți | | | | Timp, h | Produs, g | Randament, % | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | nitro-derivat, g | apă, g | fier, g | HCl 36%, g | | | | |
| 1. | 40 | 150 | 42 | 8,25 | 6 | 24 | 72 | S-a lucrat la temperatura de reflux a soluțiilor |
| 2. | 40 | 250 | 42 | 14,6 | 4 | 24,7 | 74 | |
| 3. | 40 | 250 | 42 | 18 | 5 | 25 | 75 | |
| 4. | 40 | 300 | 42 | 18 | 3,5 | 26 | 78 | |
| 5. | 40 | 250 | 42 | 18 | 3,5 | 25,4 | 76 | |
| 6. | 40 | 250 | 42 | 18,5 | 3 | 26,75 | 80 | |
| 7. | 40 | 250 | 42 | 20 | 3 | 27,4 | 82 | |
| 8. | 40 | 250 | 42 | 21 | 2,5 | 27,3 | 81,7 | |
| 9. | 40 | 25 | 42 | 20 | 2,5 | 27,5 | 82,3 | |

Acidul 3,4-diaminobenzoic a fost caracterizat cu ajutorul punctului de topire (p.t. 211-212°C) și al spectrului în UV. Spectrul în metanol prezintă următoarele maxime de absorbție:

$\lambda_{max}$ = 221 nm; 250 nm; 327 nm

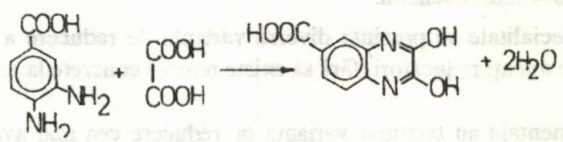
Etapa de reducere propriu-zisă nu pune probleme deosebite, nitroderivatul fiind transformat cantitativ în amină. Dificultăți majore apar la separarea acidului, din mediu apos. Solubilitatea deosebită, în apă, a acidului 3,4-diaminobenzoic a determinat aplicarea variantelor corespunzătoare de izolare. Prin neutralizarea soluției acidului, după eliminarea oxizilor de fier, la un *p*H=5, ușurată de salefierea cu o clorură de sodiu 20%, precipită sarea de sodiu a acidului 3,4-diaminobenzoic cu randamente de 70-75%.

S-a aplicat și varianta de concentrare a soluției, care determină precipitarea intermediarului cu randamente superioare, însă produsul este impurificat cu săruri anorganice.

*Sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic*

Literatura de specialitate indică numeroase posibilități de ciclizare a acidului 3,4-diaminobenzoic la acid 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic, fără să prezintă date concrete, privind randamentele și modul de caracterizare.

Studiile preliminare au conturat varianta de ciclizare cu acid oxalic, în mediu apos, catalizată de acid sulfuric. Sinteza intermediarului chinoxalinic are loc conform reacției:



În timpul ciclizării acidul 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic precipită. Evoluția procesului se controlează urmărind dispariția aminei din masa de reacție, cu ajutorul reactivului *p*-dimetilaminobenzaldehidă.

Rezultatele obținute în etapa de ciclizare sunt prezentate în tabelul 4.

Literatura de specialitate nu prezintă date privind proprietățile fizice ale acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic. Intermediarul chinoxalinic nu se topește până la temperatura de 400°C. Spectrul UV în apă prezintă următoarele caracteristici: $\lambda_{max}$ = 211,6 nm; 256,4 nm;314,5 nm; 326,8 nm. Ciclizarea în mediu apos permite obținerea unor produse pure cu randamente bune, deși timpul de perfectare a procesului este relativ îndelungat.

**Tabelul 4**

REZULTATELE OBȚINUTE LA SINTEZA ACIDULUI 2,3-DIHIDROXICHINOXALIN-6-CARBOXILIC

| Nr. crt. | Reactanți | | | | Timp, h | Temperatură, °C | Produs obținut, g | Randament, % | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | acid DAB, g | acid oxalic, g | apă, g | $H_2SO_4$, g | | | | | |
| 1. | 27,5 | 27,0 | 120 | 0,2 | 15 | reflux | 25 | 67,5 | |
| 2. | 27,5 | 27,5 | 120 | 0,2 | 15 | reflux | 26 | 70,2 | |
| 3. | 25 | 25 | 120 | 0,3 | 16 | reflux | 25 | 74,2 | |
| 4. | 25 | 25 | 120 | 0,3 | 16,5 | reflux | 25,5 | 75,6 | |
| 5. | 25 | 24 | 150 | 0,3 | 15,5 | reflux | 26 | 77,1 | |
| 6. | 27 | 27 | 150 | 0,3 | 16 | reflux | 27,8 | 75,1 | |
| 7. | 27,5 | 27 | 150 | 0,3 | 16 | reflux | 29 | 78,3 | |
| 8. | 27,5 | 27 | 150 | 0,3 | 17 | reflux | 29,8 | 80,5 | |
| 9. | 27,5 | 27 | 150 | 0,3 | 16 | reflux | 30 | 81 | |

## Concluzii

1. Studiul experimental privind sinteza acidului 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic a permis stabilirea parametrilor de reacție pentru fiecare etapă în parte.

2. Au fost aduse esențiale modificări ale parametrilor de reacție în raport cu datele de literatură în etapele de aminare și reducere, ceea ce s-a concretizat prin reducerea timpului de perfectare a reacțiilor și obținerea unor randamente superioare.

3. S-au stabilit condițiile de separare a intermediarilor pentru fiecare etapă în parte, indicațiile din literatură fiind extrem de reduse pentru ultimele trei faze ale procesului.

4. S-a obținut îmbunătățirea randamentelor parțiale și cele globale în sinteza unui important intermediar organic.

## Bibliografie


1. ZOLLINGER, H., Color Chemistry-Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH, Weinheim, 1987
2. SANIELEVICI, H. și FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților organici, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971, p. 148
3. KOMPOLTHY, T., TOTH, M., TELMERI, I.B., BELD, I.S. și RICHTER,G., Brevet Ungaria, nr. 12.501 (Cl.C 07 B), 1976; C.A. 86, 9545w, 1977
4. SIEGEL,E. și SASSE, K., Angew. Chem.,**10**, 1964, p. 423
5. FIERZ-DAVID,H.E. și BLAUGUI,L., Grundlagende Operationen der Farben Chemie, Ed. IV, Ed.J.Springer, Wien, 1938, p. 51
6. COLE, J.E. și GUMPRECHT, W.H., Brevet Franța, nr. 1359.614 (Cl.C0 9b), 1964; C.A. **62**, 1327 f, 1965
7. ROBERTS, R.M., GILBERT, J.G., RODEWALD, L.B. și ALAN WINGROVE, An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry, Ed. Hard Reinehart and Winston, New York, 1969, p. 259
8. COLE, J.E. și GUMPRECHT, W.H., Brevet SUA, nr. 3.184.282 (Cl.8-12), 1965
9. COLE, J.E. și GUMPRECHT, W.H., Brevet Franța, nr. 1.356.644 (Cl.C0 9b), 1964; C.A. **46**, 13278 a, 1965
10. SUGIYAMA, H., IKE, T. și KOIKO, S., Brevet Japonia, nr. 26. 975, 1964; C.A. **62**, 11833 f, 1965


Intrat în redacție: 27 II 1991

RADU VÂLCEANU
NICOLETA VÂLCEANU
TEODOR DEHELEAN

# Înlocuitorii de sânge - emulsii pe bază de compuși organici fluorurați I.

C.Z.: 661. 8... 336 : 61

*In the recent years, in the public thinking, the blood transfusion turned from a widely used form of life-saving, considered as harmless, into a risky one, that must be used cautiously.*

*However, the emulsion based on fluorinated organic compounds, i.e. synthesis products without a natural equivalent used to this purpose do not raise any infection risk.*

*The experiments performed gave good results and therefore selection and assessment criteria, for various compounds, were established.*

Ideea de a realiza un înlocuitor de sânge, mai exact al globulelor roșii, în funcția lor transportoare de oxigen pentru respirație nu este nouă.

Dificultățile întîlnite azi în privința transfuziei sanguine, provocate de apariția SIDA, au grăbit cercetările pentru descoperirea unui asemenea produs. Numărul produselor testate este mare și laboratoarele mari de biologie din lume se ocupă de înlocuitorii de sânge. Modelele sintetice de hemoglobină nu au dat rezultate. Hemoglobina extrasă din mediul său natural pierde din proprietățile sale [1].

Fluorocarburile sunt excelenți solvenți ai gazelor, fiind în același timp inerte din punct de vedere chimic. Fiind insolubile în apă, fluorocarburile trebuiesc dispersate sub formă de emulsii, într-un mediu fiziologic compatibil, înainte de a le injecta în sistemul vascular. Fluorocarburile sunt produse de sinteză, fără echivalent natural, care nu crează nici un risc infecțios. Sistemul enzimatic nu pare să le recunoască și ele sunt eliminate din organism prin exhalație, fără ca structura lor chimică să fie modificată.

Primul transportor sintetic de oxigen injectabil, Fluosol-DA, a fost destinat oxigenării inimii în timpul operațiilor pe cord.

Fluosol-DA este o emulsie de două fluorocarburi: perfluorodecalină și perfluorotripropilamină. Prima emulsie de fluorocarburi, care a permis supraviețuirea animalelor de laborator, după înlocuirea cvasitotală a sângelui lor cu emulsie, a fost pe bază de perfluorotributilamină. Emulsiile au fost foarte stabile, dar produsul a fost reținut prea mult timp în ficat și splină.

Emulsiile sunt sisteme disperse formate din două sau mai multe lichide insolubile unul în celălalt, dintre care unul se află în stare de dispersie înaintată. Dispersarea unui lichid în masa altui lichid se poate face prin amestecare mecanică. Un sistem dispers lichid-lichid nu poate fi denumit însă emulsie, decât dacă prezintă o anumită stabilitate, aceasta constituind o proprietate fundamentală.

Stabilitatea unei emulsii se măsoară prin viteza cu care picăturile fine ale fazei disperse se unesc formând o masă de lichid din ce în ce mai mare, care datorită gravitației se separă, obținându-se o fază inferioară distinctă. Două lichide pure, nemiscibile, dau rareori emulsii stabile. Pentru ca emulsia să devină stabilă este necesară prezența unui emulgator, care prezintă o solubilitate preferențială față de una dintre faze. Majoritatea emulgatorilor sunt agenți de suprafață [2].

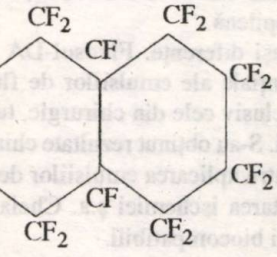
Spargerea unei emulsii, cum este cea de înlocuitori de sânge, constă în anularea efectului emulgatorului. Emulsiile pe bază de compuși organici perfluorurați sunt sisteme complexe, care conțin aer sau oxigen dispersat.

Experimentările cu compuși organici perfluorurați au dat rezultate mulțumitoare, astfel că

Prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU, dr. ing. NICOLETA VÂLCEANU și ing. TEODOR DEHELEAN, Academia Română, Institutul de Chimie Timișoara.

societatea japoneză Green Cross Corporation din Osaka a trecut la producerea industrială a produsului Fluosol-DA. Acest produs a fost aprobat pentru utilizarea ca înlocuitor de sânge, de instanțele sanitare americane, în decembrie 1989.

Bromura de perfluorooctil, un alt compus perfluorurat experimentat, îndeplinește în și mai mare măsură condițiile impuse unui transportor de oxigen în organismele vii. Atomul de brom, situat la capătul lanțului, face molecula mai liofilă, ceea ce trebuie să-i ușureze trecerea prin membrane biologice, deci și eliminarea sa și să-i amelioreze aderența la stratul de fosfolipide, folosite ca agenți emulsionanți și stabilizatori ai emulsiilor (fig. 1).



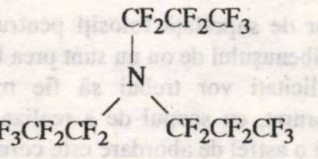
Perfluorodecalina

$C_nF_{2n+1}CH = CHC_mF_{2m+1}$

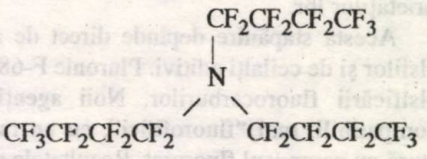
Bisperfluoroalchiletene

$CF_3(CF_2)_6CF_2Br$

Bromura de perfluorooctil



Perfluorotripropilamina



Perfluorotributilamina

fig. 1

Căutarea unui agent radio-opac inert, insolubil în apă, care să fie reținut un anumit timp în sistemul vascular a fost problema care i-a condus pe D. Long și R. Mattrey, de la San Diego-SUA, să selecționeze emulsia de bromură de perfluorooctil pentru diagnosticul radiologic. Produsul s-a dovedit a fi și un excelent transportor de oxigen. El este perfect tolerat de șobolanii al căror sânge se înlocuiește cvasitotal cu o emulsie pe bază de bromură de perfluorooctil.

Animalele "fără sânge" au regenerat globulele roșii în zilele următoare înlocuirii sângelui și au supraviețuit, deși și-au pierdut culoarea, câteva zile.

Cercetările în domeniul înlocuitorilor de sânge au progresat rapid în ultimii cinci ani, astfel că s-au stabilit deja criterii de selecție a compușilor care au probabilitatea cea mai mare de a fi eficienți în acest domeniu. În figura 1 sunt prezentați câțiva compuși testați cu bune rezultate.

Fluosol-DA aparține primei generații de înlocuitori de sânge comercializate și are o eficiență limitată, datorită conținutului redus în fluorocarburi, (11% vol.). În lume există deja a III-a generație de transportori de oxigen injectabili.

Laboratoarele Al. Pharmaceutical Corporation au obținut emulsii concentrate pe bază de compuși organici fluorurați, cu o concentrație de peste 52% vol, utilizabile atât ca transportori de oxigen, cât și în punerea diagnosticului în medicină.

În punerea diagnosticului,emulsiile bromurii de perfluorooctil sunt unice, căci ele joacă rolul de agent de contrast, la fel de bine în radiologia X, în rezonanță magnetică nucleară (absența protonului, prezența fluorului), sau în sonografie, prin reflexia sunetului de către picăturile de emulsie.

Pentru lărgirea domeniilor de aplicare a emulsiilor pe bază de compuși perfluorurați sunt necesari noi agenți de suprafață biocompatibili, specifici.

Pentru stabilizarea emulsiilor de fluorocarburi, în produsul Fluosol-DA se folosește ca agent de suprafață Pluronic F-68, care este un polimer polioxietilen-polioxipropilenic, cu greutate moleculară 8750 g/mol. Acest produs are o oarecare toxicitate, care se înlătură dacă se folosesc fosfolipidele din gălbenușul de ou ca emulsionant. Se pot obține astfel emulsii stabile de fluorocarburi, fără alți aditivi [3-5].

Capacitatea scăzută de purtător de oxigen a unor emulsii folosite ca înlocuitori de sânge are două cauze: conținutul scăzut în fluorocarbură și persistența limitată în circulația sanguină. Astfel o doză tipică de 20 ml/kg corp face ca în corpul pacientului să apară 3% vol. din înlocuitorul de sânge în circuitul sanguin, în timp ce în condiții normale globulele roșii reprezintă 45%.

Realizarea unor emulsii concentrate, de 52% vol, stabile, pe bază de perfluorooctilbromură (PFOB) este un succes deosebit în acest domeniu. Folosirea lecitinei ca emulsionant elimină efectele secundare ale agenților de suprafață.

Prin cercetări recente (1988-1990) s-a realizat o mai bună înțelegere a factorilor structurali, care determină proporția de eliberare din organism și capacitatea de dizolvare a oxigenului de către compușii organici perfluoruraţi folosiți [4-7].

Se arată astfel că este inutil să se cerceteze molecule policiclice sofisticate, cu heteroatomi, care se produc cu mari greutăți și la prețuri ridicate. Au fost îmbunătățite în mare măsură cunoștințele în ceea ce privește prepararea și controlul emulsiilor. S-au obținut emulsii stabile sterilizabile, care nu trebuiesc depozitate și transportate în stare congelată, fără perfluorotripropilenă.

Între emulsiile de perfluorocarburi și sânge există totuși diferențe. Fluosol-DA a fost conceput inițial ca un înlocuitor de sânge în transfuzii. Aplicațiile potențiale ale emulsiilor de fluorocarburi sunt impresionante. Este remarcabil că multe din aceste aplicații, inclusiv cele din chirurgie, terapia cancerului și diagnosticare, nu solicită o persistență intravasculară prelungită. S-au obținut rezultate chiar cu Fluosol-DA sărac în fluorocarbură. Există de asemenea un bun potențial pentru aplicarea emulsiilor de fluorocarburi în cardiopatii, accidente coronariene, conservarea de organe, tratarea ischemiei ș.a. Cheia noilor progrese constă în găsirea unor agenți de suprafață și a altor cosurfactanți biocompatibili.

Diversitatea aplicațiilor, căile de aplicare și proprietățile reologice, persistența intravasculară, formulările ionice și aditivii necesari, cer o stăpânire netă și completă a emulsiilor, a caracteristicilor și proprietăților lor.

Acestă stăpânire depinde direct de activitatea agenților de suprafață folosiți pentru stabilizarea emulsiilor și de ceilalți aditivi. Pluronic F-68 și fosfolipidele gălbenușului de ou nu sunt prea bine adaptate emulsificării fluorocarburilor. Noii agenți de suprafață solicitați vor trebui să fie mai activi și biocompatibili, mai "fluorofilici", cu un radical puternic fluorurat, cu scopul de a realiza o mai bună legătură cu compusul fluorurat. Rezultatele preliminare arată că o astfel de abordare este corectă [3,4]. Nu este lipsită de importanță cercetarea modului în care particulele sunt recunoscute de organismul viu și fagocitoza prin agentul de suprafață, pentru prelungirea persistenței intravasculare a preparatelor [4-6].

Experiența folosirii preparatelor Fluosol-DA ca transportor de oxigen este însă de mare importanță deoarece a permis fixarea standardelor pentru următoarele generații de emulsii PFOB, concentrate și stabile.

## Concluzii

În decursul ultimilor ani transfuzia de sânge s-a schimbat în gândirea publică, dintr-o formă de salvare a vieții, foarte răspândită, considerată inofensivă, într-o procedură riscantă care trebuie folosită circumspect.

Sindromul SIDA este, fără îndoială, primul motiv pentru această schimbare, având în vedere riscurile infecției, efectele imunodepresive și problemele etice în ceea ce privește colectarea, comercializarea și rețetele de sânge și produși de sânge. Realizarea unor înlocuitori de sânge capabili să elibereze oxigen "in vivo" a devenit de aceea o preocupare tot mai stringentă.

Creșterea numărului de conflicte militare și reducerea numărului de donatori de sânge determină grăbirea cercetărilor în acest deceniu.

Un loc deosebit în cercetarea înlocuitorilor de sânge îl au, fără îndoială, lucrările lui Jean Riess de la Universitatea Nice-Franța, ale lui R. Naito și K. Yokoyama din Japonia și ale altor cercetători [6-9].

Două simpozioane internaționale asupra înlocuitorilor artificiali de sânge au avut loc recent; unul la Montreal în Canada și celălalt la Bari în Italia. La aceste simpozioane s-au scos în evidență progresele realizate în domeniul înlocuitorilor de sânge, ca și limitele emulsiilor de fluorocarburi în ceea ce privește persistența intravasculară și efectele secundare observate la diferiți pacienți.

## Bibliografie


1. RIESS, J.G., Pour la science, **152**, 1990, p. 18
2. ANASTASIU, S. și JELESCU, E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Ed, Tehnică, București, 1968, p. 58
3. RIESS, J.G., Current Surgery, **45**, nr. 5, 1988, p. 365
4. LONG, D.C., FOLLANA, R. și RIESS, J.G., Biomater Artif. Cells Artif. Organs, nr. 15, 1987, p. 417
5. RIESS, J.G., Artif. Organs., **8**, nr. 1, 1984, p. 44
6. RIESS, J.G., Il Pensiero Scientifico, nr. 32, 1987, p. 316
7. RIESS, J.G., Biomater. Artif., Cells. Artif. Organs, nr. 16, 1988, p. 421
8. NAITO, R. și YOKOYAMA, K., Fluosol-DA, The Green Cross Corporation Technical Information Series, nr. 5, 1978
9. LE BLANC, M. și RIESS, J.G., Oxigen carrying colloidal blood substitutes. Fifth international symposium on perfluorochemical blood substitutes, Mainz, 1981, München, W. Zuckschwerdt Verlag, 1982, p. 43


Intrat în redacție: 24 VIII 1993

MARIA GAVRILESCU
RODICA-VIORICA ROMAN
VASILE EFIMOV
LIVIU CÂRLIGEANU

# Aspecte privind transferul de masă al bioxidului de carbon în lichide de biosinteză

C.Z.: 573.6

*This paper presents a study concerning the mass transfer at the $CO_2$ desorption from the bacitracin biosynthesis liquid. The $CO_2$ desorption rate, under the real operating conditions of the biosynthesis liquid were determined from the $CO_2$ partial pressure in the outlet gases. The $k_La$ values for the $CO_2$ desorption, calculated based on these figures, are in good agreement with the $k_La$ values for the $O_2$ adsorption, corrected with the relevant difference due to the gases diffusivity.*

*The concentration of $CO_2$ dissoluted in the biosynthesis liquid, which may be considered as an important operating parameter, can be estimated from the $CO_2$ partial pressure in the outlet, if the value $k_La$ is known. For a given $k_La$ value, the hypothesis of the gas-phase perfect mixture, or piston-flow , leads to small differences in the calculated values for the liquid-phase dissoluted $CO_2$ concentration.*

*The $CO_2$ partial pressure in the outlet gases from the industrial fermenters can be practically supposed as being in equilibrium with the dissoluted $CO_2$ concentration.*

În procesele de fermentație aerobă submersă urmărirea evoluției bioxidului de carbon și a efectului negativ al presiunilor parțiale mari ale acestui gaz asupra metabolismului microorganismelor reprezintă elemente deosebit de importante pentru abordarea cineticii și pentru conducerea procesului în ansamblu [1,2]. Deseori, viteza de evoluție a $CO_2$ este utilizată pentru eliminarea on-line a creșterii celulare. De asemenea, coefcientul respirator *RQ*, calculat ca raport al vitezelor de evoluție a $CO_2$ și respectiv de consum al $O_2$ se utilizează pentru a aprecia starea metabolică a culturii în timpul fermentației [3].

Echilibrul dinamic al $CO_2$ în sistemele de fermentație apoasă este afectat de *p*H și presiune. Fluctuațiile *p*H-ului din fermentator pot duce la modificări ale concentrației $CO_2$ în gazele de ieșire. De asemenea fluctuațiile de presiune în spațiul de deasupra lichidului de fermentație exercită un efect similar asupra concentrației $CO_2$ în gazele de ieșire și deci și asupra valorii calculate a coeficientului respirator.

Îndepărtarea $CO_2$ din lichidele de cultură este un element important în fermentațiile aerobe [4]. În cazul fermentațiilor aerobe submerse există diferențe între mecanismele transferului de masă al oxigenului și bioxidului de carbon. O comparare a acestor modele diferite de transfer de masă poate constitui cheia evaluării aerării și agitării optime, luând în considerare efectul de ventilare și transferul $CO_2$.

Se cunosc puține elemente despre mecanismul trecerii $CO_2$ prin membrana celulară a microorganismelor. Se presupune că este o simplă difuzie. De asemenea se presupune că rezistența fazei gazoase la transferul $CO_2$ este neglijabilă în raport cu rezistența în faza lichidă [5]. În această lucrare se realizează o evaluare a coeficienților de transfer de masă la desorbția bioxidului de carbon din lichidul de biosinteză al bacitracinei, cunoscând presiunile parțiale ale $CO_2$ din gazele de ieșire din bioreactor; de asemenea se estimează concentrațiile $CO_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză pentru o valoare dată a $k_La$, în ipoteza amestecării perfecte sau curgerii piston a fazei gazoase.

Ing. MARIA GAVRILESCU, ing. RODICA-VIORICA ROMAN, ing. VASILE EFIMOV și ing. LIVIU CÂRLIGEANU, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice - Iași.

**Considerații teoretice privind concentrația $CO_2$ dizolvat și transferul de masă al $CO_2$ în lichide de biosinteză**

În soluție apoasă bioxidul de carbon există sub forma a trei specii [4,6]:

- $CO_2$ dizolvat fizic;
- ioni bicarbonat, $HCO_3^-$;
- ioni carbonat, $CO_3^{2-}$.

În domeniul *p*H-ului fiziologic [6-8], concentrația ionilor carbonat este neglijabilă și se consideră următoarea reacție de hidratare:

$$H_2O + CO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HCO_3^- + H^+ \quad (1)$$

cu o cinetică de ordinul I.

Transferul $CO_2$ pentru o soluție apoasă este intensificat sau facilitat la difuziunea simultană a ionilor bicarbonat produși în reacția de hidratare.

Bilanțul $CO_2$ în stare staționară în raport cu un element de lichid de grosime diferențială paralel cu interfața gaz-lichid poate fi scris sub forma [4]:

$$-D_{CO_2}\frac{d^2C_{CO_2}}{dx^2} = k_{-1}[H^+]C_{HCO_3^-} - k_1 C_{CO_2} + (ROr) \quad (2)$$

Similar, efectuând bilanțul $HCO_3^-$ se obține următoarea relație:

$$-D_{HCO_3^-}\frac{d^2C_{HCO_3^-}}{dx^2} = k_1 C_{CO_2} - k_{-1}[H^+]C_{HCO_3^-} \quad (3)$$

în care: $D$ este coeficient de difuziune în faza lichidă, $m^2/h$;

$r$ - viteza de respirație a microorganismelor, moli/gcel.h;

$RQ$ - coeficient respirator, moli $CO_2$/moli $O_2$;

$x$ - grosimea elementului de lichid, m.

Deoarece mediul de cultură poate fi considerat un tampon, variația pH-ului datorită difuziunii ionilor bicarbonat poate fi apreciată ca neglijabilă. Sunt posibile soluții aproximative pentru ecuațiile (2) și (3) dacă se presupune distribuția concentrației ionilor bicarbonat, care va varia de fapt cu viteza reacției de hidratare (1). Pot fi considerate două cazuri limită [4]:

1. Se presupune o concentrație uniformă a ionilor bicarbonat în filmul lichid, în echilibru cu concentrația $CO_2$ în filmul lichid, care pare a fi cazul lichidelor de fermentație obișnuite;

2. Se presupune concentrația ionilor bicarbonat în echilibru cu concentrația $CO_2$, atât în orice punct din filmul de lichid, cât și în masa de lichid. Acesta este cazul reacției de hidratare extrem de rapidă, care poate fi posibilă în prezența unei cantități suficiente de anhidrază carbonică.

Coeficientul de transfer de masă la desorbția $CO_2$ se evaluează din bilanțul $CO_2$ pe întregul fermentator, adică:

$$k_L a\left(\Delta C_{CO_2}\right)_m V = \frac{G(p_e - p_i)}{P_t}\frac{273}{273+t}\frac{1}{22,4} \quad (4)$$

Forța motoare medie pentru desorbția $CO_2$, $(\Delta C_{CO_2})_m$, variază cu gradul de amestecare a masei lichide și a gazului [4].

Deoarece solubilitatea $CO_2$ în apă este de circa 20 de ori mai mare decât cea a $O_2$, gradul de amestecare a fazei gazoase, care are o importanță neînsemnată pentru absorbția $O_2$, trebuie luat în considerare în evaluarea gradului de desorbție a $CO_2$. Coeficientul de transfer de masă pentru desorbția $CO_2$ se poate evalua presupunând unul din următoarele cazuri extreme [4]:

*a*) amestecarea perfectă a fazei gazoase;

*b*) curgerea tip piston a fazei gazoase.

În cazul amestecării perfecte, cazul *a* forța motoare medie pentru desorbția $CO_2$ va fi dată de relația:

$$\left(\Delta C_{CO_2}\right)_m = C_{CO_{2L}} - \frac{p_e}{H} \quad (5)$$

În cazul curgerii piston, cazul *b*, forța motoare medie logaritmică este exprimată prin relația:

$$\left(\Delta C_{CO_2}\right)_m = \frac{\left(C_{CO_{2L}} - \frac{p_e}{H}\right) - \left(C_{CO_{2L}} - \frac{p_i}{H}\right)}{\ln\left(C_{CO_{2L}} - \frac{p_e}{H}\right) / \left(C_{CO_{2L}} - \frac{p_i}{H}\right)} \quad (6)$$

**Partea experimentală**

Studiul transferului de masă la desorbția $CO_2$ s-a realizat pentru procesul de biosinteză a bacitracinei, prin cultivarea aerobă, submersă, în sistem discontinuu, pe un mediu de cultură adecvat a microorganismului producător Bacillus licheniformis.

Biosinteza s-a desfășurat într-un bioreactor de laborator semiautomat, cu volum util de 10 l, raportul $H/D = 1$, prevăzut cu un agitator tip turbină deschisă cu 6 palete drepte, cu raportul $D/d = 3$.

Bioreactorul este prevăzut cu senzori pentru măsurarea *p*H, a concentrației $O_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză, analizei gazelor la intrarea și ieșirea din sistemul de fermentație, cu racorduri pentru introducerea materialelor și recoltarea probelor.

Aerul sterilizat cu ajutorul filtrelor de aer este introdus în vas printr-un barbotor circular tip țeavă, debitul său fiind măsurat cu un rotametru.

Biosinteza s-a desfășurat la temperatura de 30°C, turația agitatorului de 700 rpm, o aerație de 0,5 l aer/l mediu x min și o presiune de 950 mm Hg; *p*H-ul și concentrația $O_2$ dizolvat au fost măsurate continuu în timpul biosintezei cu electrozi tip Ingold. Concentrația $CO_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză a fost estimată din presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire.

**Rezultate și discuții**

În condițiile de lucru date, respectiv t = 30°C și $p_t$ = 950 mmHg, ecuația (4) devine:

$$k_L a = 4,353.10^{-5} \frac{p_e - p_i}{\left(\Delta C_{CO_2}\right)_m} \frac{G}{V} \quad (7)$$

În cazul amestecării perfecte a fazei gazoase (cazul a), ecuația (7) combinată cu ecuația (5) va da forma rearanjată:

$$k_L a = 4,353 \times 10^{-5} H_{CO_2} \left(\frac{G}{V}\right) \varnothing \quad (8)$$

în care: $H_{CO_2}$ este constanta Henry pentru $CO_2$;

G -debitul de aer;

V -volumul lichidului de biosinteză.

$$\varnothing = \frac{p_e - p_i}{H_{CO_2} C_{CO_2} - p_e} \quad (9)$$

În cazul curgerii piston, combinarea ecuației (6) cu ecuația (7) va da pentru coeficientul de transfer de masă la desorbția $CO_2$ expresia:

$$k_L a = 4,353.10^{-5} H_{CO_2} \left(\frac{G}{V}\right) \ln(\varnothing + 1) \quad (10)$$

Deși concentrația $CO_2$ dizolvat în lichidul de fermentație ar putea fi un parametru de operare important, măsurarea sa este dificilă și necesită o tehnică specială; pe de altă parte, presiunea parțială a $CO_2$ în gazul de ieșire poate fi măsurată mai ușor. Deci, dacă se poate estima concentrația $CO_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză din presiunea parțială a $CO_2$ în gazul de ieșire, aceasta poate constitui un criteriu deosebit de util pentru operarea industrială.

Presupunând starea staționară, viteza de eliberare a $CO_2$ de către microorganisme în lichidul de biosinteză este egală cu viteza de transport a $CO_2$ în gazul de ieșire. Când se cunoaște viteza de eliberare a $CO_2$, presiunea parțială a $CO_2$ în gazul de ieșire este proporțională cu debitul de gaz. Dacă se presupune un conținut neglijabil de $CO_2$ în aerul care intră în fermentator ($10^{-2}$% vol), combinând ecuația (7) pentru viteza transferului $O_2$ și definiția adecvată a forței motoare medii pentru cazul amestecării perfecte a fazei gazoase se poate obține o expresie pentru concentrația $CO_2$ dizolvat sub forma:

$$\frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{p_e} = 4,353.10^{-5} H_{CO_2} \left( \frac{D_{O_2}}{D_{CO_2}} \right)^{0,5} \frac{G}{k_L a V} \tag{11}$$

Cu valorile respective ale coeficienților de difuziune și constanta Henry ($H$=2,56 . $10^{-4}$ 1 mm Hg/g. mol), ecuația (11) devine:

$$\frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{P_e} = 1,514 \frac{G}{(k_L a)_{O_2} V} + 1 \tag{12}$$

Similar, pentru curgerea piston a fazei gazoase:

$$\frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{p_e} = \left[ 1 - \exp\{ - \frac{k_L a_{O_2} V}{4,353 \times 10^{-5} \cdot G \cdot H_{CO_2}} \cdot \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}} \right) (0,5) \} \right]^{-1} \tag{13}$$

care poate fi simplificată pentru cazul de față la expresia:

$$(k_L a)_{CO_2} \frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{p_e} = \left[ 1 - \exp\{ - \frac{(k_L a)_{O_2} V}{1,514 G} \} \right]^{-1} \tag{14}$$

Ecuațiile (12) și (14) se utilizează în continuare pentru a estima concentrațiile $CO_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză, din presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire din fermentator determinată cunoscând cantitatea de $CO_2$ eliberat prin respirația microorganismelor:

$$Q_{CO_2} = \frac{G}{V} \frac{1}{22,4} \frac{p_e}{p_t} \frac{273}{273 + t} \tag{15}$$

și coeficienții de transfer de masă ai oxigenului determinați prin metoda bilanțului oxigenului [5].

Datele experimentale de la biosinteza bacitracinei, prelucrate în modul prezentat în această lucrare sunt redate în tabelul 1.

În figura 1 sunt reprezentate valorile $(k_L a)_{CO_2}$ pentru $\frac{G}{V} = 30\ h^{-1}$ în ipoteza amestecării perfecte, respectiv curgerea piston a fazei gazoase în funcție de mărimea $\phi$.

În figura 2 se prezintă valorile concentrației bioxidului de carbon dizolvat calculate cu ajutorul presiunii parțiale a $CO_2$ în gazele de ieșire. Curba (*a*) reprezintă valorile bazate pe presupunerea fazei gazoase perfect amestecată, iar curba (*b*) consideră faza gazoasă în curgere piston. Din figura 2 se poate constata că luarea în considerare a acestor două ipoteze de curgere a fazei gazoase nu duce la valori ale concentrației $CO_2$ dizolvat diferite în mod semnificativ, diferențele putând fi situate în domeniul erorilor experimentale.

Partea stângă a ecuațiilor (12) și (14) consideră că, la echilibru perfect, raportul dintre concentrația $CO_2$ dizolvat și presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire este unitar. O reprezentare în coordonate logaritmice a acestui raport în funcție de valoarea $\frac{G}{V \cdot (k_L a)_{O_2}}$ este ilustrată de figura 3.

**Tabelul 1**

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND CONCENTRAȚIA $CO_2$ DIZOLVAT ȘI TRANSFERUL DE MASĂ AL $CO_2$ CONSIDERÂND MODELUL AMESTECĂRII PERFECTE ȘI MODELUL CURGERII PISTON PENTRU FAZA GAZOASĂ, PE PARCURSUL BIOSINTEZEI BACITRACINEI

| $t$,h | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Q_{CO_2}$, moli/l.h | 1,280 | 5,04 | 11,64 | 13,70 | 29,82 | 11,91 | 8,76 | 1,97 |
| $(k_La)_{O_2}$, $h^{-1}$ | 75,7 | 88,5 | 82,4 | 82,0 | 69,5 | 69,5 | 69,8 | 69,8 |
| $p_e$,mm Hg | 1,02 | 4,04 | 9,32 | 10,96 | 23,86 | 9,53 | 7,01 | 1,58 |
| Faza gazoasă perfect amestecată | | | | | | | | |
| $\frac{H_{CO_2}C_{CO_2}}{p_e}$ | 1,60 | 1,51 | 1,55 | 1,55 | 1,66 | 1,66 | 1,65 | 1,65 |
| $H_{CO_2}C_{CO_2}$,mm Hg | 1,64 | 6,09 | 14,45 | 16,99 | 39,47 | 15,76 | 11,57 | 2,61 |
| $\phi$ | 1,662 | 1,962 | 1,817 | 1,818 | 1,528 | 1,530 | 1,537 | 1,538 |
| $(k_La)_{CO_2}$, $h^{-1}$ | 67,51 | 79,70 | 73,81 | 73,85 | 60,31 | 62,15 | 62,44 | 62,47 |
| $\frac{G}{V}, \frac{1}{(k_La)_{O_2}}$ | 0,396 | 0,339 | 0,364 | 0,366 | 0,432 | 0,432 | 0,492 | 0,492 |
| $C_{CO_2}$, mmoli/l | 0,064 | 0,237 | 0,564 | 0,664 | 1,524 | 0,616 | 0,452 | 0,102 |
| Faza gazoasă în curgere piston | | | | | | | | |
| $\frac{H_{CO_2}C_{CO_2}}{p_e}$ | 1,232 | 1,167 | 1,195 | 1,197 | 1,276 | 1,276 | 1,274 | 1,274 |
| $H_{CO_2}C_{CO_2}$, mm Hg | 1,262 | 4,708 | 11,381 | 13,120 | 30,451 | 12,160 | 8,931 | 2,011 |
| $\frac{G}{V}, \frac{1}{(k_La)_{O_2}}$ | 4,302 | 5,985 | 4,524 | 5,074 | 3,621 | 3,623 | 3,651 | 3,675 |
| $(k_La)_{CO_2}$, $h^{-1}$ | 67,76 | 78,96 | 69,42 | 73,28 | 62,17 | 62,90 | 62,44 | 62,60 |
| $\phi$ | 0,411 | 0,387 | 0,392 | 0,396 | 0,464 | 0,464 | 0,462 | 0,462 |
| $C_{CO_2}$, mmoli/l | 0,050 | 0,184 | 0,445 | 0,513 | 1,189 | 0,475 | 0,349 | 0,0785 |

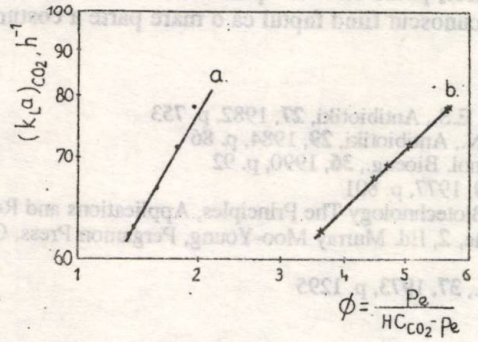



Fig. 1. Valorile coeficienților de transfer al $CO_2$ în funcție de mărimea $\phi$, calculate cu ajutorul relațiilor (7) și (8), în ipoteza amestecării perfecte(*a*) și curgerii piston (*b*) a fazei gazoase.

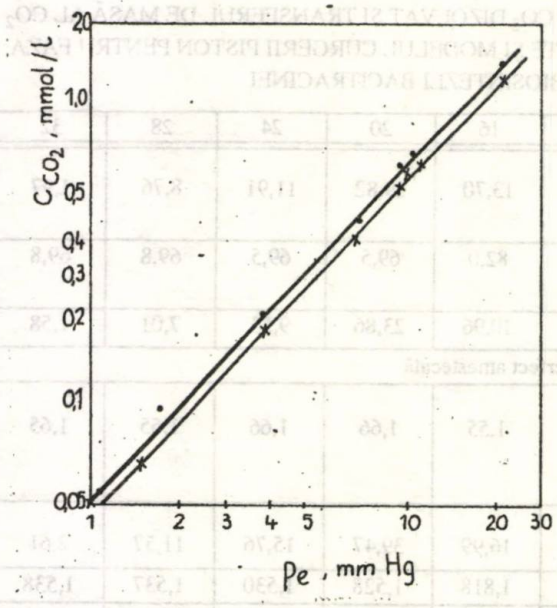



Fig. 2. Relația dintre concentrațiile $CO_2$ dizolvat și presiunile parțiale ale $CO_2$ în gazele de ieșire ( *a* -curgere cu amestecare perfectă a gazului; *b* - curgere piston a fazei gazoase)

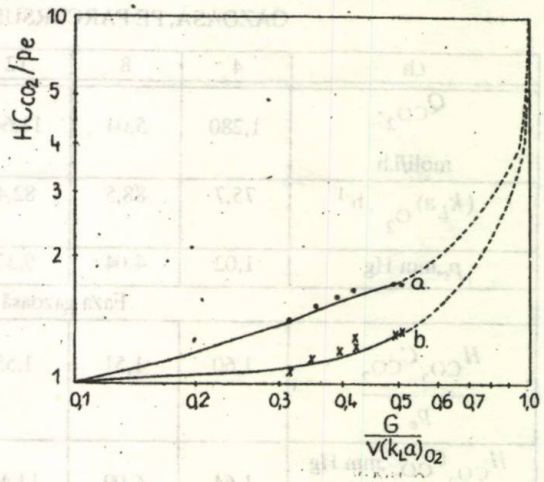



Fig. 3. Corelația între $\frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{p_e}$ și $\frac{G}{V \cdot (k_L a)_{O_2}}$

(*a* - amestecare perfectă a fazei gazoase; *b* - curgere piston a fazei gazoase)

O asemenea reprezentare este sugestivă și utilă în operația de transpunere la scară.

În transpunerea la scară a fermentatoarelor similare geometric este recomandabilă operarea la viteze superficiale ale gazului egale, care vor duce la valori egale ale $k_La$ pentru proprietăți fizice constante ale mediului de cultură și condiții de agitare date. Cu creșterea dimensiunii fermentatorului, valorile $G/V$ devin mai mici dacă $G$ și $V$ cresc cu pătratul și respectiv cubul dimensiunilor vasului. Deci valorile $\frac{G}{V \cdot (k_L a)_{O_2}}$ vor fi mult mai mici pentru fermentatoarele industriale decât pentru fermentatoarele de laborator sau micropilot.

Prin urmare, se poate presupune, cu prudență însă, că în fermentatoarele mari valoarea $\frac{H_{CO_2} C_{CO_2}}{p_e}$ este unitară, cu alte cuvinte presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire este aproximativ în echilibru cu concentrația $CO_2$ dizolvat fizic în lichidul de cultură.

## Concluzii

Concentrația $CO_2$ dizolvat în lichidul de biosinteză, care poate fi un parametru de operare, poate fi estimată din presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire. În condiții staționare viteza de degajare a $CO_2$ este egală cu viteza de transport a $CO_2$ în gazele de ieșire. Pentru o viteză de degajare a $CO_2$ cunoscută, presiunea parțială a $CO_2$ în gazele de ieșire este invers proporțională cu debitul de gaz și depinde de modelul curgerii fazei gazoase (cu amestecare perfectă sau piston).

Cunoașterea concentrațiilor $CO_2$ și $O_2$ dizolvate și în gazele de ieșire, precum și a coeficienților de transfer de masă este deosebit de utilă pentru întocmirea bilanțului gazelor și în ultimă instanță acesta, corelat cu necesarul respirator al microorganismelor, poate servi la optimizarea debitelor de aer pentru a asigura economicitatea procesului de biosinteză, cunoscut fiind faptul că o mare parte a costurilor acestui proces revine compresiei aerului.

## Bibliografie

1. MAXIMOVA, E., SEMENOVA, L. și BILINKINA, E.S., Antibiotiki, **27**, 1982, p. 753
2. BELIANINA, V.F., IAZIN, A. și ROMANOVA, T.N., Antibiotiki, **29**, 1984, p. 86
3. YEGGNESWARAN, P.K. și GRAY, M.R., Biotechnol. Bioeng., **36**, 1990, p. 92
4. YAGI, H. și YOSHIDA, F., Biotechnol., Bioeng., **19**, 1977, p. 801
5. KARGI, F. și MOO-YOUNG, M, Comprehensive Biotechnology The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, **2**, Ed. Murray Moo-Young, Pergamon Press, Oxford-New-York-Toronto-Sydney-Frankfurt, p. 5
6. ISHIZAKI, A. și HIROSHE, Y., Agr. Biolog. Chem., **37**, 1973, p. 1295

Intrat în redacție: 13 I 1992

VASILE BOLOGA
ION SURDU
EMIL DANCIU

# Echilibru lichid-lichid în sistemul ternar toluen - epiclorhidrină - etilenglicol

C.Z. : 66. 061. 3 : 541. 13

*The toluene- epichlorohydrin mixture cannot be rectification-separated because of the resulting low boiling-point azeotrope. But the liquid-liquid extraction process, using ethyleneglycol as solvent, can be used for the separation of the above mixture.*

*Liquid-liquid equilibrium data, at 20°, 40° and 60°C were experimentally obtained. The miscibility range is growing with the temperature.*

*The theoretical number of equilibrium units, necessary to separate the toluene-epichlorhydrin azeotrope, by simple extraction with multiple contact.*

*The data obtained can be used as a basis for designing a toluene and epichlorhydrin-recovery plant from the wastes discharged from the lacquers and dyes industry.*

Extracția lichid-lichid este unul din procedeele uzuale utilizate pentru separarea unor amestecuri omogene pentru care volatilitatea relativă a componenților este apropiată de unitate.

Apele reziduale rezultate la fabricarea rășinilor epoxidice conțin cantități mari de substanțe organice, impunându-se prelucrarea acestora, atât din rațiuni economice, cât și pentru evitarea poluării rețelelor hidrografice în care sunt deversate aceste ape reziduale.

În urma separării prin rectificare a acestor ape se obțin fracțiuni cu o concentrație de peste 98% acetonă, precum și toluen și epiclorhidrină.

Toluenul și epiclorhidrina formează un azeotrop pozitiv cu temperatura de fierbere (la presiunea de 760 mmHg) de 108,5°C și conținând 76,4% (procente molare) toluen. Pentru recuperarea epilclorhidrinei din asemenea amestecuri sunt necesare, pe lângă precizarea procedeului de extracție adecvat, selectarea solventului de extracție și datele de echilibru lichid-lichid pentru ternarul corespunzător, eventual la diferite temperaturi.

**Alegerea solventului**

Pentru separarea prin extracție a amestecului toluen-epiclorhidrină s-a propus ca solvent etilenglicolul, care prezintă următoarele proprietăți convenabile:

- temperatură de fierbere la presiunea normală mult mai mare decât a componenților azeotropului toluen - epiclorhidrină;
- la temperatura 20°C miscibilitatea reciprocă a etilenglicolului cu toluenul este redusă;
- etilenglicolul devine miscibil cu epiclorhidrina la temperatura de 42°C, rămânând în continuare puțin miscibil cu toluenul.

**Purificarea și caracterizarea substanțelor**

Pentru a se evita influența unei impurități asupra datelor de echilibru lichid-lichid substanțele utilizate au fost purificate.

Toluenul și etilenglicolul, calitate p.a. ("Reactivul" București) și epiclorhidrina provenită de la C.Ch. Giurgiu au fost purificate prin rectificare pe coloană.

Ing. VASILE BOLOGA, ing.ION SURDU și prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Universitatea Politehnica București., Facultatea de Chimie Industrială

**Tabelul 1**

| Proprietăţi fizice | $t_f$, °C la 760 mmHg | | Indice de refracţie, 20°C | | Densitate, kg/m$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Substanţa | experiment | literatură | experiment | literatură | literatură |
| Toluen [1],[5] | 110,6 | 110,63 | 1,4970 | 1,4969 | 866 |
| Epiclorhidrină [2] | 115,2 | 115,25 | 1,4381 | 1,4382 | 1.183 |
| Etilenglicol [1], [2] | 80,1* | 197,8 | 1,4316 | 1,4318 | 1.113 |

* - purificarea etilenglicolului s-a făcut prin distilare la vid. ($p$ = 5 mmHg)

Confirmarea purităţii substanţelor utilizate s-a obţinut prin determinarea indicelui de refracţie, a punctului de fierbere şi prin analiză cromatografică. Operaţiile de purificare au fost repetate până când analiza cromatografică a indicat că acestea sunt cromatografic pure.

Caracteristicile substanţelor utilizate pentru determinarea datelor de echilibru lichid-lichid sunt prezentate în tabelul 1.

**Instalaţia experimentală**

Pentru determinarea datelor de echilibru lichid-lichid s-a utilizat o celulă din sticlă cu o capacitate de 10 cm$^3$ (fig.1). Celula este prevăzută cu o manta alimentată tangenţial cu apă la temperatură constantă de la un termostat şi cu două tuburi situate la înălţimi diferite prevăzute cu dopuri din cauciuc pentru luarea probelor.

Celula este prevăzută de asemenea cu un termometru (precizia 0,05°C) şi cu un refrigerent pentru condensarea vaporilor, care se formează la temperaturi de lucru apropiate de temperaturile de fierbere ale substanţelor din celula de echilibru.

Pentru amestecare şi dispersarea fazelor se utilizează un agitator magnetic.

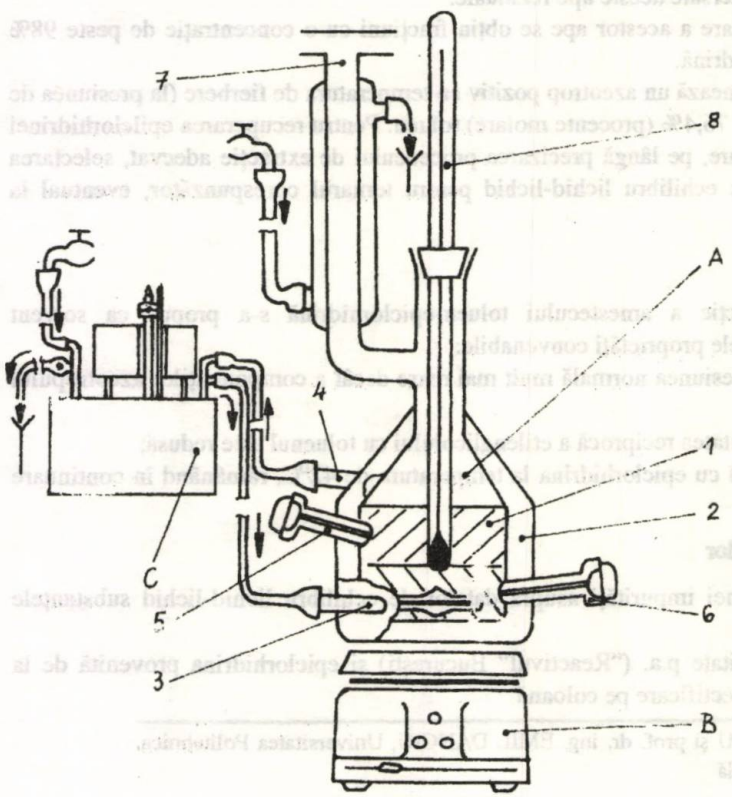



Fig.1. Instalaţie pentru determinarea echilibrului lichid-lichid. *A* - Celulă de echilibru; *B* - Agitator magnetic cu plită încălzitoare; *C* - Termostat.
*1* - amestecul ternar;
*2* - manta termostată;
*3*- intrare apa de la termostat;
*4* - ieşire apă spre termostat;
*5* - tub pentru probă din stratul superior;
*6* - tub pentru probă din stratul inferior;
*7* - refrigerent;
*8* - termometru.

**Modul de lucru**

Într-o primă etapă s-au determinat condițiile optime de lucru: turația agitatorului, durata de amestecare și de separare a fazelor, acești parametri influențând atingerea echilibrului interfazic. Echilibrul se consideră realizat atunci când la reluarea amestecării și analiza compoziției fazelor după separarea acestora, compoziția fazelor nu se modifică. În cazul de față s-a constatat că echilibrul a fost atins pentru o durată de amestecare de 30 min.[4].

Compoziția fazelor s-a determinat prin metoda gaz-cromatografică, utilizându-se un gaz-cromatograf tip GC M9 (ITIM - Cluj Napoca) cu detector catarometric, în regim programat de temperatură (temperatura inițială 100°C și temperatura finală 160°C). Ca eluent s-a utilizat hidrogen cu un debit de 25 ml/min, separarea făcându-se pe o coloană din oțel inoxidabil cu următoarele caracteristici: lungimea 2,2 m, diametrul interior 2 mm, umplutură Chromosorb G, fază staționară Carbowax 20M și un număr de 3800 talere teoretice.

S-au efectuat determinări ale compozițiilor la echilibru la temperaturile de 20, 40 și 60°C, pentru fiecare din cele trei temperaturi pornindu-se de la amestecurile binare toluen-epiclorhidrină, respectiv epiclorhidrină-etilenglicol, la care s-au adăugat cantități din ce în ce mai mari din cel de-al treilea component (etilenglicol și respectiv toluen).

**Rezultate experimentale**

**Tabelul 2**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-LICHID ÎN SISTEMUL TOLUEN-EPICLORHIDRINĂ-ETILENGLICOL LA TEMPERATURA DE 20°C

| Nr. | Concentrații în stratul de toluen *X*, (fracții de masă) | | | Concentrații în stratul de etilenglicol *Y*, (fracții de masă) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ctr. | $X_T$ | $X_E$ | $X_G$ | $Y_T$ | $Y_E$ | $Y_G$ |
| 1. | 0,9841 | - | 0,0159 | 0,0305 | - | 0,9695 |
| 2. | 0,8212 | 0,1586 | 0,0196 | 0,0246 | 0,0211 | 0,9543 |
| 3. | 0,7022 | 0,2781 | 0,0197 | 0,0132 | 0,0656 | 0,9212 |
| 4. | 0,6108 | 0,3621 | 0,0271 | 0,0187 | 0,0932 | 0,8881 |
| 5. | 0,5087 | 0,4585 | 0,0328 | 0,0141 | 0,1277 | 0,8582 |
| 6. | 0,3847 | 0,5851 | 0,0302 | 0,0135 | 0,1553 | 0,8312 |
| 7. | 0,2585 | 0,7105 | 0,0310 | 0,0143 | 0,2051 | 0,7806 |
| 8. | 0,1684 | 0,7675 | 0,0641 | 0,0271 | 0,2271 | 0,7458 |
| 9. | 0,1012 | 0,8315 | 0,0673 | 0,0152 | 0,2326 | 0,7522 |
| 10. | - | 0,9207 | 0,0793 | - | 0,2804 | 0,7196 |

**Tabelul 3**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-LICHID ÎN SISTEMUL TOLUEN-EPICLORHIDRINĂ-ETILENGLICOL LA TEMPERATURA DE 40°C

| Nr. | Concentrații în stratul de toluen *X*, (fracții de masă) | | | Concentrații în stratul de etilenglicol *Y*, (fracții de masă) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ctr. | $X_T$ | $X_E$ | $X_G$ | $Y_T$ | $Y_E$ | $Y_G$ |
| 1. | 0,9752 | - | 0,0248 | 0,0379 | - | 0,9621 |
| 2. | 0,8313 | 0,1486 | 0,0201 | 0,0414 | 0,0470 | 0,9116 |
| 3. | 0,6920 | 0,2630 | 0,0450 | 0,0375 | 0,0732 | 0,8893 |
| 4. | 0,4876 | 0,4601 | 0,0523 | 0,0326 | 0,1236 | 0,8438 |
| 5. | 0,3836 | 0,5528 | 0,0636 | 0,0304 | 0,1450 | 0,8246 |
| 6. | 0,3018 | 0,6288 | 0,0694 | 0,0308 | 0,1796 | 0,7896 |
| 7. | 0,2370 | 0,6710 | 0,0920 | 0,0215 | 0,1970 | 0,7815 |
| 8. | 0,1754 | 0,6893 | 0,1353 | 0,0152 | 0,2294 | 0,7554 |
| 9. | 0,0781 | 0,7297 | 0,1922 | 0,0102 | 0,2848 | 0,7050 |
| 10. | - | 0,7159 | 0,2841 | - | 0,3760 | 0,6240 |

**Tabelul 4**

DATE DE ECHILIBRU LICHID-LICHID ÎN SISTEMUL TOLUEN-EPICLORHIDRINĂ ETILENGLICOL LA TEMPERATURA DE 60°C

| Nr. ctr. | Concentrații în stratul de toluen $X$, (fracții de masă) | | | Concentrații în stratul de etilenglicol $Y$, (fracții de masă) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $X_T$ | $X_E$ | $X_G$ | $Y_T$ | $Y_E$ | $Y_G$ |
| 1. | 0,9750 | - | 0,0250 | 0,0379 | - | 0,9621 |
| 2. | 0,8363 | 0,1536 | 0,0101 | 0,0474 | 0,0470 | 0,9056 |
| 3. | 0,7020 | 0,2730 | 0,0250 | 0,0375 | 0,0732 | 0,8893 |
| 4. | 0,4976 | 0,4700 | 0,0324 | 0,0326 | 0,1236 | 0,8438 |
| 5. | 0,3836 | 0,5528 | 0,0636 | 0,0305 | 0,1449 | 0,8246 |
| 6. | 0,3018 | 0,6288 | 0,0694 | 0,0308 | 0,1746 | 0,7946 |
| 7. | 0,2370 | 0,6710 | 0,0920 | 0,0215 | 0,1970 | 0,7815 |
| 8. | 0,1754 | 0,6893 | 0,1353 | 0,0142 | 0,2324 | 0,7534 |
| 9. | - | 0,7159 | 0,2841 | - | 0,3760 | 0,6240 |

Rezultatele experimentale obținute prin studiul echilibrului lichid-lichid pentru sistemul ternar toluen-epiclorhidrină-etilenglicol la temperaturile de 20, 40 și 60°C sunt prezentate în tabelele 2-4. Curbele binodale construite cu ajutorul acestor date sunt prezentate în figura 2.

Se observă că la temperatura de 20°C sistemul ternar studiat prezintă un domeniu redus de miscibilitate. La temperatura de 60°C, epiclorhidrina și etilenglicolul devenind miscibile în orice proporție, domeniul de nemiscibilitate se reduce considerabil și se sprijină numai pe latura toluen-etilenglicol.

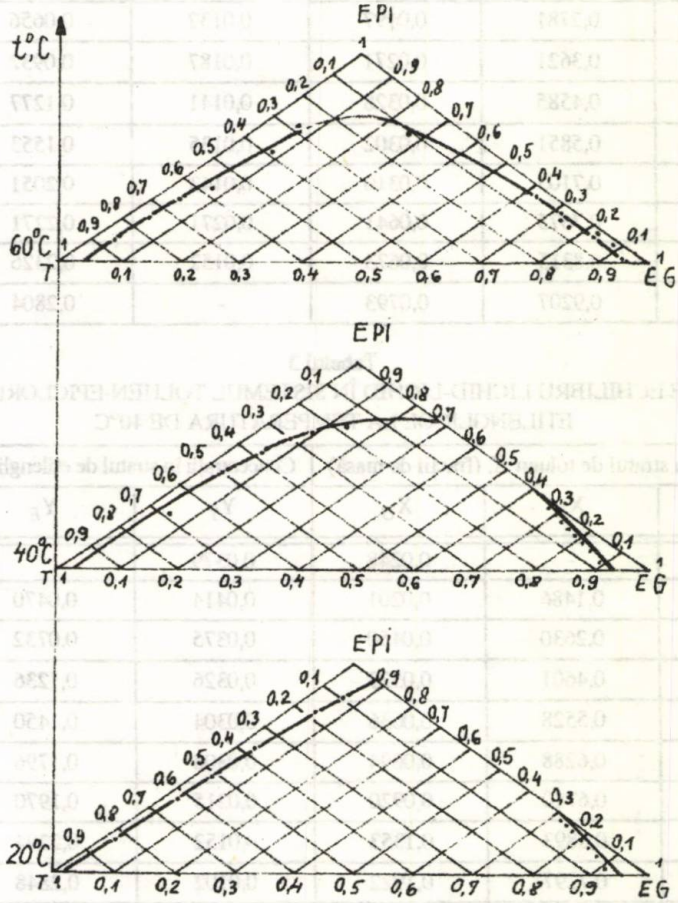



Fig.2. Diagrama de echilibru lichid-lichid

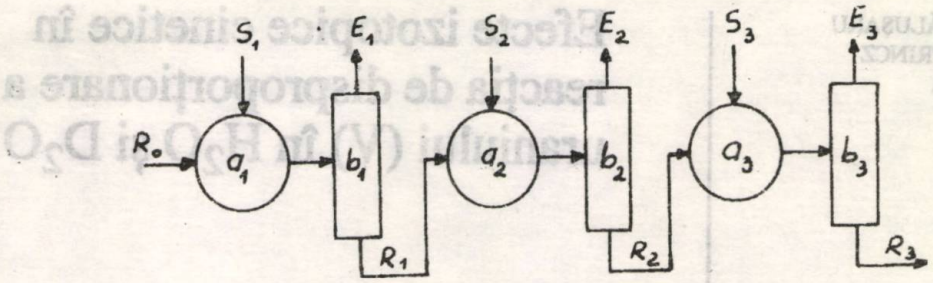



Fig.3. Schema extracției simple cu contact multiplu [3]

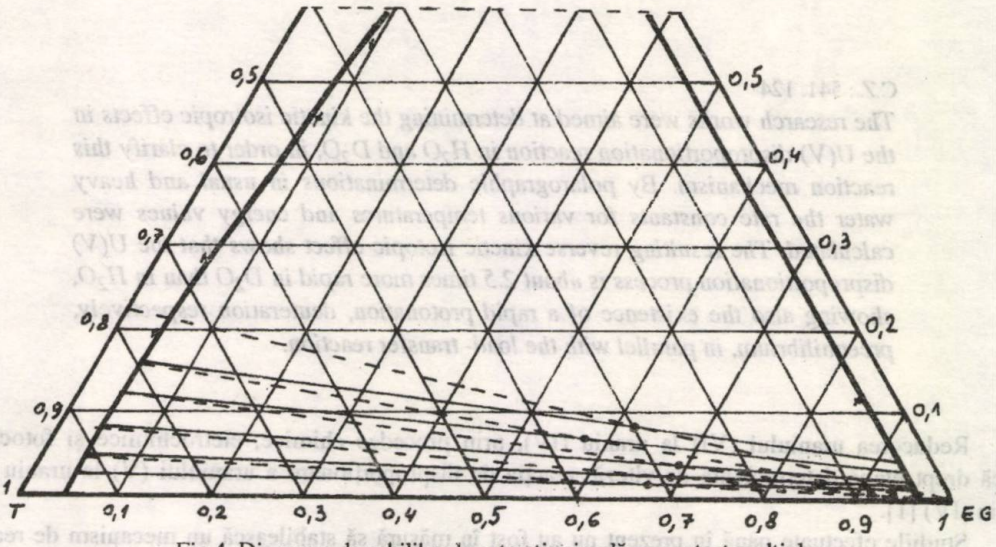



Fig.4. Diagrama de echilibru la extracția simplă cu contact multiplu

**Separarea amestecului toluen-epiclorhidrină prin extracție simplă cu contact multiplu**

Utilizându-se instalația din figura 1 s-a determinat numărul de unități teoretice de echilibru necesar pentru separarea prin extracție simplă cu contact multiplu (fig.3) a unui amestec toluen-epiclorhidrină, având o compoziție apropiată de cea a azeotropului.

S-a lucrat la temperatura de 60°C, utilizându-se în prima treaptă de extracție o cantitate de solvent egală cu cantitatea de amestec. Rafinatul (faza toluenică) se reintroduce în celula de echilibru împreună cu o cantitate de solvent egală cu cea inițială.

În figura 4 este reprezentat procesul de extracție cu contact multiplu în graficul ternar.

După cinci unități de extracție compoziția rafinatului este 93,21% toluen, 2,68% epiclorhidrină și 4,11% etilenglicol.

**Concluzii**

Din analiza datelor experimentale obținute rezultă:

a. Pentru un procedeu clasic de extracție sunt suficiente datele de echilibru stabilite la temperaturi mai mari de 42°C.

b. Este dificilă o încercare de corelare a datelor obținute pe baza teoriilor existente, care ar trebui să prezică și temperatura, la care epiclorhidrina devine miscibilă cu etilenglicolul [6].

c. Este necesară continuarea studiilor experimentale pentru ridicarea eficienței procedeului de extracție, astfel încât să se obțină soluții mai concentrate de epiclorhidrină în etilenglicol decât cele care se obțin prin procedeul clasic propus în această lucrare.

**Bibliografie**

1 .IOFFE,B.V., Refractometrie pentru chimiști, Ed.Tehnică, București, 1958
2. MELLAN,I. Ed., Industrial Solvents Handbook, Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., 1977
3. BRATU,E.A., Operații unitare în ingineria chimică, vol. III, Ed.Tehnică, București, 1985
4. TAYLOR,R. și KRISHNA,R., Multicomponent Mass Transfer, John Wiley & Sons, 1993
5. PERRY,R.H. și GREEN,D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw Hill, 1984
6. REID,C.R., PRAUSNITZ,J.M. și POLING, B.E., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, 1987

Intrat în redacție : 9 II 1994

AURELIAN CĂLUȘARU
ECATERINA PRINCZ
ANA NIMARĂ

# Efecte izotopice cinetice în reacția de disproporționare a uraniului (V) în $H_2O$ și $D_2O$

C.Z.: 541. 124

*The research works were aimed at determining the kinetic isotropic effects in the U(V) disproportionation reaction in $H_2O$ and $D_2O$, in order to clarify this reaction mechanism. By polarographic determinations in usual and heavy water the rate constants for various temperatures and energy values were calculated. The resulting reverse kinetic isotopic effect shows that the U(V) disproportionation process is about 2.5 times more rapid in $D_2O$ than in $H_2O$, showing also the existence of a rapid protonation, deuteration respectively, preequilibrium, in parallel with the load- transfer reaction.*

Reducerea uraniului (VI) la uraniu (IV), prin procedee chimice, elctrochimice și fotochimice, indică drept etapă determinantă de viteză, reacția de disproporționare a uraniului (V) la uraniu (VI) și uraniu (IV) [1].

Studiile efectuate până în prezent nu au fost în măsură să stabilească un mecanism de reacție pe baza unor date riguroase și concludente. Întrucât mecanismul reacției de disproporționare este foarte controversat și se presupune că ar implica transfer de proton, respectiv de radical hidroxil [2,3], toate determinările experimentale s-au efectuat atât în apă obișnuită, cât și în apă grea, ținând cont de faptul că atât mobilitatea speciilor, cât și capacitatea lor de reacție este influențată de natura solventului folosit. Studiile efectuate în apă grea au căutat să stabilească rolul protonului în etapa determinantă de viteză.

Mărimea raportului vitezelor de reacție a reactanților izotopici diferiți în apă obișnuită și în apă grea este determinată de mecanismul de reacție. Această observație stă la baza folosirii efectelor izotopice, pentru a trage concluzii asupra mecanismelor de reacție [4].

## Partea experimentală

Determinările polarografice s-au efectuat la un polarograf "Radiometer PO4", folosind celule cu manta pentru termostatare. S-a utilizat ca electrod de referință electrodul saturat de calomel, respectiv celulă cu pol de mercur. Caracteristicile electrodului cu picătură de mercur au fost: $t = 3$ s la $h = 43$ cm, $m = 2{,}09$ mg $s^{-1}$ în soluție de $NaClO_4$ 1 M, circuit deschis.

Percloratul de uranil s-a obținut din $UO_3$ p.a. și acid percloric p.a., Merck. Produsul deuterat a rezultat prin cristalizări repetate din $D_2O$, obținut de la Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară - Cluj. Cristalele higroscopice s-au păstrat în exicator, la întuneric.

Acidul percloric deuterat s-a obținut de asemenea de la Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară - Cluj.

## Rezultate și discuții

Curbele polarografice pentru reducerea uraniului (VI) în mediul $HClO_4$ - $NaClO_4$ 1 M indică un proces de reducere în două trepte (fig. 1).

În mediu acid prima treaptă corespunde reducerii uraniului (VI) la uraniu (V) și a doua reducerii uraniului (V) la uraniu (IV). În mediu de $NaClO_4$ 1 M la $pH = 4$, cea de a doua treaptă apare numai în timp și corespunde formării speciei hidrolizate $UO_2OH^+$.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, dr. ing. ECATERINA PRINCZ și dr. ing. ANA NIMARĂ,
Academia Română-Filiala Timișoara, Laboratorul Chimie Anorganică.

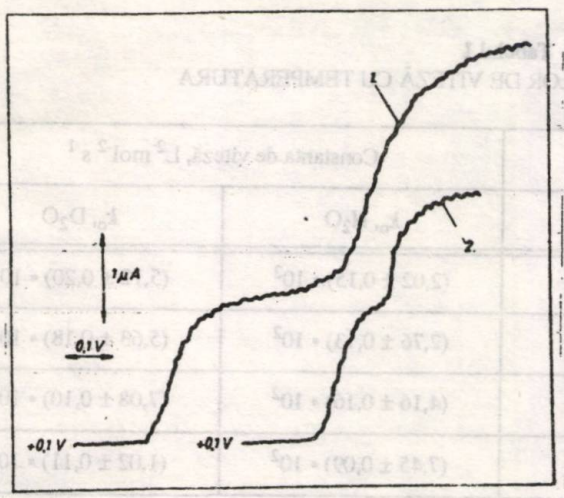



Fig. 1. Curbele polarografice de reducere a U(VI) $UO_2^{2+} = 5 \cdot 10^{-4}$ M; $HClO_4$ - $NaClO_4$ = 1 M; $T$ = 25°C; *1* - 1 M $HClO_4$; *2* - 1 M $NaClO_4$

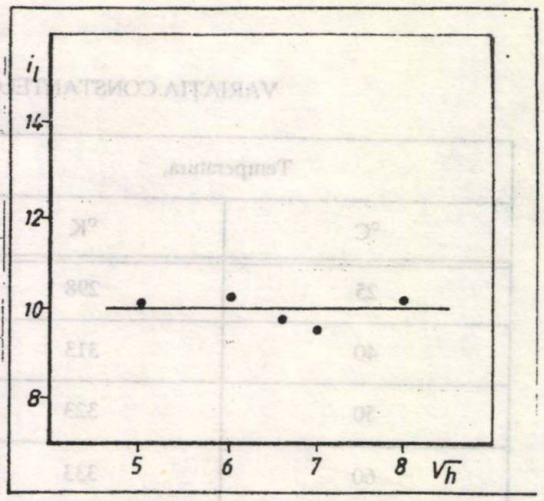



Fig. 2. Variația curentului limită în funcție de rădăcina pătrată a înălțimii coloanei de mercur, $p$H = 0

Analizând prima treaptă de reducere în mediu 1 M $HClO_4$, prin reprezentarea grafică a înălțimii curentului limită în funcție de înălțimea coloanei de mercur (fig. 2), se constată că la $p$H = 0 înălțimea curentului rămâne aproximativ constantă, ceea ce denotă că treapta are caracter cinetic.

Reacțiile care au locla electrod sunt:

$$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^{+} \quad (1)$$

$$2UO_2^{+} + H^{+} \rightleftharpoons UO_2^{2+} + UOOH^{+} \quad (2)$$

Caracterul cinetic al treptei I este dat de echilibrul de protonizare, care poate să preceadă reacția de disproporționare.

Reacția de disproporționare a uraniului (V) la uraniu (IV) și uraniu (VI) decurge după o cinetică a vitezei de reacție de ordinul II.

$$-\frac{d[U(V)]}{dt} = k_o [H^+] [U(V)]^2$$

O parte a uraniului (VI) format prin disproporționare ajunge la electrod și se reduce. Curentul limită polarografic are astfel o componentă controlată de reacție și una controlată de difuziune. Creșterea curentului corespunzător unei reduceri monoelectronice, controlată de difuziune, este în funcție de viteza reacției de disproporționare.

Pentru un exces mare de ioni de hidrogen se poate determina constanta de viteză din ecuația dedusă de Koutecky și Koryta [5], relație între raportul $i_l / i_d$ în funcție de $\zeta = 2 a^x k t$,

unde:

$i_l$ este curent limită momentan;

$i_d$ - curent limită momentan în condiții în care nu are loc disproporționarea;

$a^x$ - concentrația inițială a depolarizantului;

$k$ - constanta de viteză a reacției de disproporționare ($k = k_o [H^+]$);

$t$ - timpul de picurare.

S-au determinat astfel constantele de viteză în apă obișnuită și grea, la diferite temperaturi, după un studiu amănunțit al influenței concentrației ionilor de uraniu, al tăriei ionice, al timpului de picurare.

Cu ajutorul ecuației lui Arrhenius s-au calculat valorile energiei de activare:

$$E_{H_2O} = 7{,}2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_{D_2O} = 3{,}8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Efectul izotopic cinetic este definit de raportul constantelor de viteză în sisteme de izotopi diferiți sau molecule izotopice diferite [6-10].

**Tabelul 1**

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE VITEZĂ CU TEMPERATURA

| Temperatura, | | Constanta de viteză, $L^2 mol^{-2} s^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| °C | °K | $k_o$, $H_2O$ | $k_o$, $D_2O$ |
| 25 | 298 | $(2,02 \pm 0,15) \cdot 10^2$ | $(5,12 \pm 0,20) \cdot 10^2$ |
| 40 | 313 | $(2,76 \pm 0,13) \cdot 10^2$ | $(5,63 \pm 0,18) \cdot 10^2$ |
| 50 | 323 | $(4,16 \pm 0,16) \cdot 10^2$ | $(7,08 \pm 0,10) \cdot 10^2$ |
| 60 | 333 | $(7,45 \pm 0,09) \cdot 10^2$ | $(1,02 \pm 0,11) \cdot 10^3$ |

În acest caz: $k_H / k_D = 0,39$, prin urmare un efect izotopic cinetic invers, de unde rezultă că procesul de disproporționare a uraniului (V) decurge de aproximativ 2,5 ori mai rapid în $D_2O$ decât în $H_2O$.

Aceste efecte izotopice cinetice inverse apar de obicei datorită unor preechilibre, care acționează diferit asupra efectului izotopic al reacției globale. Acest efect izotopic cinetic invers indică existența unui preechilibru, care decurge paralel cu reacția de transfer de sarcină.

Efectul izotopic obținut din raportul energiilor de activare are valoarea:

$$E_H / E_D = 1,89$$

ceea ce înseamnă că poate să apară și un efect izotopic secundar în care $H^+$ se schimbă rapid cu $D^+$ prin schimbarea solventului.Efectele izotopice cele mai des întâlnite și folosite practic [11,12] se datorează inegalității maselor izotopice. Întrucât diferențele de masă dintre izotopi provin din numărul diferit al neutronilor din nucleu, rezultă că structura electronică și forțele interatomice sunt similare pentru doi izotopi considerați, iar deplasările cauzate de substituția izotopică rezultă în nivelele energiei de vibrație și rotație. În figura 3 se reprezintă modificările izotopice, care corespund frecvențelor normale de vibrație într-o reprezentare a energiei potențiale în funcție de distanța interatomică.

Frecvențele de rotație sunt mici și deci pot fi neglijate. Deoarece frecvențele $\upsilon_H$ și $\upsilon_D$ se deosebesc datorită influenței masei, rezultă că și $E_o^H$ și $E_o^D$ diferă, $E_o^D < E_o^H$. Această diferență a energiilor de zero este cauza multor efecte izotopice în termodinamică și cinetică.

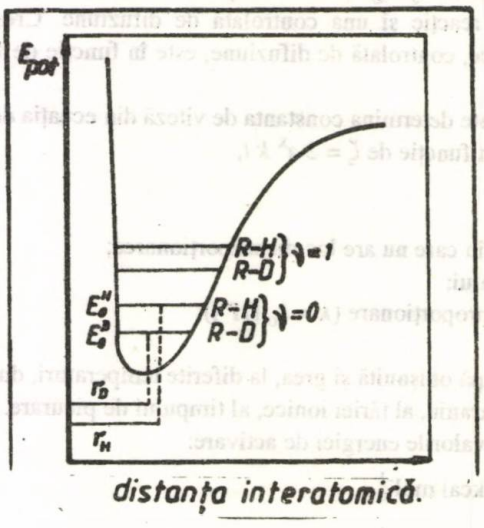



Fig. 3. Reprezentarea energiei potențiale în funcție de distanța interatomică pentru izotopii hidrogenului

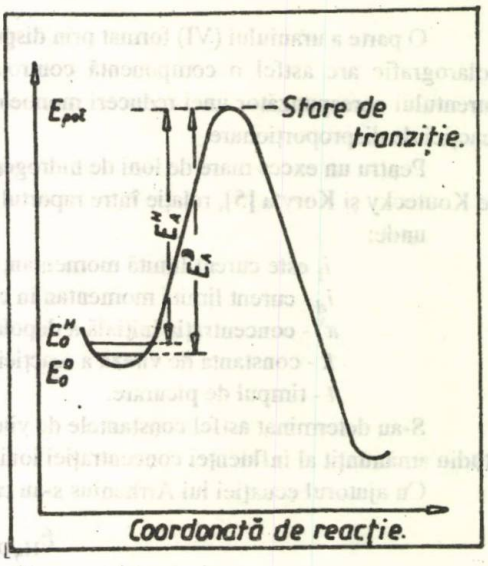



Fig. 4. Energii de activare a izotopilor hidrogenului

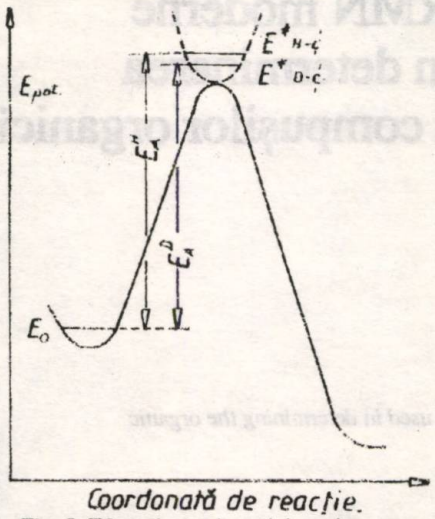


Fig. 5. Efecte izotopice mici sau inverse

În cinetică interesează însă mai mult energia de activare, $E_A$, ca măsură a posibilității de reacție a unui compus. Pentru compușii cu H și D valorile energiilor de activare se prezintă în figura 4, de unde rezultă, ca regulă generală, că izotopul mai greu necesită o energie de activare mai mare și reacționează deci mai încet decât izotopul ușor.

Pe de altă parte luând în considerare teoria stării de tranziție a lui Eyring, "complexul activat", care ia naștere, nu are o energie de zero proprie, deoarece oscilația de alungire asimetrică trece în starea de tranziție printr-o translație. În această situație izotopul hidrogenului va avea o oscilație proprie, care nu mai coincide cu centrul de greutate al oscilației simetrice, a cărei frecvență depinde de masă.

Fiecare poziție asimetrică a izotopului în starea de tranziție înseamnă o diferență a nivelelor energiilor de activare, ceea ce duce la efecte izotopice mici sau inverse, așa cum rezultă din figura 5.

În vederea elucidării mecanismului de disproporționare, studiile efectuate în apă grea au căutat să stabilească rolul protonului în etapa determinantă de viteză. Efectul izotopic cinetic invers de 0,39 indică existența unui preechilibru, care decurge paralel cu reacția de transfer de sarcină. Efectul izotopic datorat solventului, de 1,89, pune în evidență de asemenea un preechilibru rapid de protonizare, respectiv deuterizare, care are loc înaintea etapei determinante de viteză și anume:

$$UO_2^+ + X^+ \rightleftharpoons UOOX^{2+}$$

Se cunoaște din studii anterioare [13,14] că pentru cei mai mulți acizi rezultați printr-un asemenea echilibru de protonizare, raportul constantelor de disociere în $H_2O$ și $D_2O$ este mai mare decât unu, ceea ce explică viteza de disproporționare mai mare în $D_2O$ decât în $H_2O$, respectiv energia de activare mai mare în $H_2O$ decât în $D_2O$, aceasta fiind în acord calitativ cu nivelele de energie pentru speciile R-D și R-H din figurile precedente.

În comparație cu alte procese de electrod, comportarea reacției de disproporționare a $UO_2^+$ diferă prin aceea că efectul izotopic este în acest caz determinat de energiile de zero ale speciilor, ce conțin H și D, și nu de frecvența coliziunilor intermoleculare.

Bazat pe datele experimentale, care arată că viteza scade cu creșterea concentrației ionilor de uranil și crește cu tăria ionică, este posibil formarea în stare de tranziție a unui complex între două specii de uraniu (V) în care are loc apoi transferul de ioni hidroxil, astfel încât în final să se formeze specia hidrolizată $UO_2OH^+$, care a fost pusă în evidență prin treapta a doua de reducere, care apare în mediu de $NaClO_4$ 1 M la $pH = 4$.

În concluzie rezultatele obținute duc la următorul mecanism de reacție:

$$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^+$$

$$UO_2^{2+} + X^+ \rightleftharpoons UOOX^{2+}$$

$$UO_2^+ + UOOX^{2+} \rightleftharpoons (UO_2UOOX)^{3+} \rightleftharpoons UO_2OX^+ + UO^{2+}$$

## Bibliografie

1. CORDFUNKE, E.H.P., The Chemistry of Uranium, Elsevier publishing Company, Amsterdam, Londra, New York, 1969
2. ORLEMANN, E.F. și KERN, D.M.H., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3058
3. DUKE, F.R. și PINKERTON, R.C., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2361
4. ROGINSCHI, S.S., Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961
5. KOUTECKY, J. și KORYTA, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **19**, 1954, p. 845
6. CĂLUȘARU, A., Coll. Czech. Chem. Commun., **30**, 1965, p. 4061
7. CĂLUȘARU, A., și CRIȘAN, I. și KUTA, J., J. Electroanal. Chem., **46**, 1973, p. 31
8. CĂLUȘARU, A., Isotopenpraxis, **4**, 1968, p. 401
9. CĂLUȘARU, A., Uspehi Khim., **58**, 1978, p. 221
10. CĂLUȘARU, A. și SAVIUC, E., Rev. Roum. Chim., **32**, 1987, p. 101
11. KRUMBIEGEL, P., Isotopieeffekte, Akademie Verlag, Berlin, 1970
12. ELVIDGE, J.A. și JONES, J.R., Isotopes: Essential Chemistry and Applications, London, 1979
13. MAEDA, M., KAKIHANA, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1970, p. 1097
14. MAEDA, M. și KAKIHANA, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1972, p. 2464

Intrat în redacție: 9 IV 1992

DALILA KOVACS
CASTELIA CRISTEA

# Tehnici RMN moderne folosite în determinarea structurii compuşilor organici

C.Z.: 543. 422 : 547

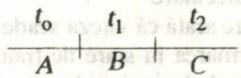
*This paper is a review of the modern RMN techniques used in determining the organic compounds structure.*

Rezonanţa magnetică nucleară reprezintă cel mai puternic şi deci cel mai important instrument de investigare a structurii şi reactivităţii compuşilor organici. Dezvoltarea cunoştinţelor teoretice în paralel cu perfecţionarea neîncetată a aparaturii din ce în ce mai sofisticate utilizată aztăzi la nivel mondial, face absolut necesară cunoaşterea acestor metode, a posibilităţilor de investigare a structurilor moleculare complexe, pe care ele le oferă.

Deoarece literatura de specialitate în limba română în acest domeniu oferă doar date mai vechi, care nu abordează aceste probleme, menţionând doar principii elementare generale şi metodele devenite deja clasice [1-5], o prezentare cel puţin general informativă devine o necesitate stringentă. Este ceea ce se încearcă în cele ce urmează.

Ultimii 10 ani au adus progrese deosebite în evoluţia tehnicilor RMN cu puls şi transformată Fourier (*F.T.*), în special în ceea ce priveşte creşterea sensibilităţii şi vitezei de desfăşurare a experimentelor. Aceste îmbunătăţiri se bazează atât pe modificările aduse de folosirea tehnicilor de puls cu transformată Fourier, cât şi pe introducerea calculatorului în dotarea spectrometrului, calculator al cărui"hard" trebuie să fie suficient de flexibil pentru a permite introducerea programării precise a secvenţelor de puls şi al cărui "soft" trebuie să fie uşor de folosit şi destul de rapid pentru introducerea datelor şi supravegherea (controlul) măsurătorilor.

Experimentele monodimensionale ("in one dimension",1*D*) mai sofisticate, precum şi toate experimentele bidimensionale ("in two dimensions", 2*D*) folosesc secvenţe de puls cu trei perioade diferite: preparare ($t_o$), evoluţie ($t_1$) şi achiziţie($t_2$):




Prepararea (*A*) este perioada necesară pentru ca spinii nucleari să atingă starea de echilibru pe nivelele energetice corespunzătoare, iar evoluţia (*B*) cea în care componentele magnetizării (proiecţiile ei pe axele *x, y,z*) evoluează diferit datorită pulsurilor aplicate în conformitate cu constantele de cuplaj specifice şi deplasările chimice corespunzătoare.

În unele tehnici se introduc în secvenţa de puls folosită şi perioade suplimentare de întârziere ("delay time") şi amestecare ("mixing time"); acestea implică pulsuri simultane pentru tipurile de spin diferite, în special în experimentele în care se urmăresc corelări heteronucleare. Achiziţia (*C*) este perioada în care se înregistrează semnalul.

Experimentele monodimensionale (1*D*) se desfăşoară în principiu prin înregistrarea unui semnal *S* în funcţie de timpul de înregistrare $t_2$

$$S(t_2) = f(t_2)$$

Semnalul *S* reprezintă *atenuarea liberă a inducţiei* ("free induction decay"), FID în FTRMN.

Acest semnal, în funcţie de timp, este transformat, prin aplicarea *F.T.*, într-un semnal în funcţie de frecvenţă (fig.1a,b).

$$S(t_2) \xrightarrow{FT} S(\omega)$$

Efectele modulării de fază asupra deplasării chimice şi a constantelor sunt prezente fie în perioada $t_1$, fie în $t_2$, sau în ambele perioade.

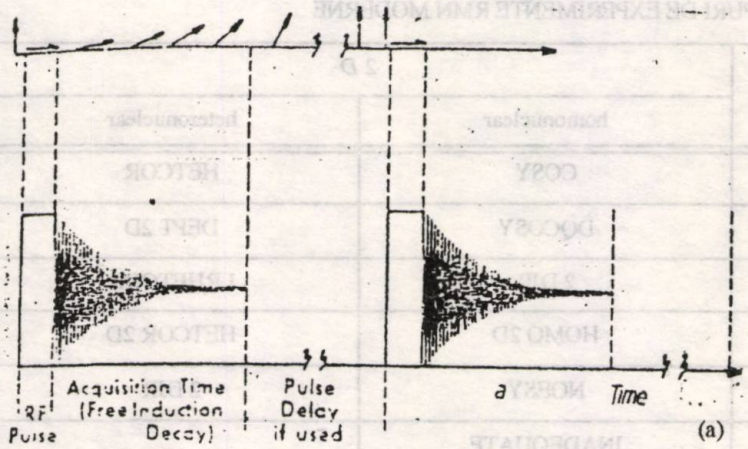
Chim.DALILA KOVACS şi ing. CASTELIA CRISTEA, Universitatea"Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială

În cazul experimentelor bidimensionale (2*D*) se înregistrează un număr de semnale (*nS*) în funcție de diferite perioade de timp $t_2$ ($t_{2(1)}$, $t_{2(2)}$,...,$t_{2(n)}$. Reprezentarea fiecărui semnal în funcție de cele *n* valori ale lui $t_2$ reprezintă de fapt, un semnal sinusoidal cu aspect de FID (fig.2).

Structura șirului $S(t_1,t_2)$ depinde de doi parametri de bază: deplasările chimice (δ) și constantele de cuplaj (*J*). Aspectul semnalului este însă dependent și de perioada (perioadele) în care acești parametri intervin în timpul de evoluție $t_1$, secvențele de puls folosite, perioada în care se face decuplarea spinilor (în experimentele în care se aplică tehnica decuplării).

Semnalele înregistrate într-un spectru 2*D* pot să apară, în funcție de modul de înregistrare, sub forma bidimensională (fig.3b) ca un spot cu mai multe contururi (curbe de nivel), corespunzătoare înălțimii și implicit intensității semnalelor, sau sub formă bidimensională cu aspect tridimensional (fig. 3a).

$$n\,S = n\,f(t_2) \longrightarrow n\,S = n\,f(t_1, t_2) \xrightarrow{2 \times FT} S = (w_1, w_2)$$



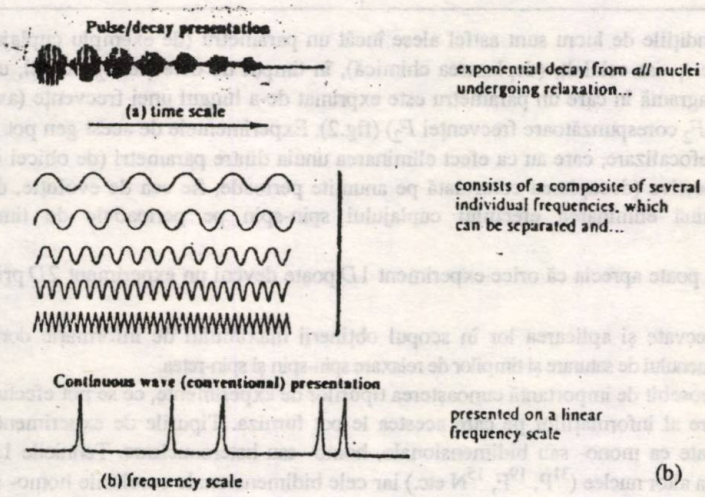




Fig.1.Reprezentarea grafică a semnalului de rezonanță al unui proton: *a*- în funcție de timp; *b*- în funcție de frecvență după aplicarea transformatei Fourier

Fig.2. Reprezentarea schematică a transformărilor Fourier dintr-un experiment RMN bidimensional

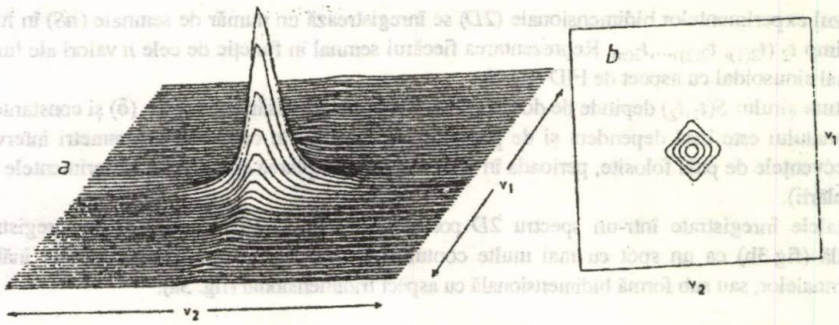



Fig.3.Tipuri de înregistrare a semnalelor într-un spectru RMN bidimensional: *a*- cu aspect tridimensional; *b*- ca un spot cu mai multe contururi (curbe de nivel)

**Tabelul 1**

TIPURI DE EXPERIMENTE RMN MODERNE

| 1 *D* | 2 *D* | |
|---|---|---|
| | homonuclear | heteronuclear |
| NOEDIFF | COSY | HETCOR |
| DEPT | DQCOSY | DEPT 2D |
| APT | 2 DJR | LRHETCOR |
| QUANTITATIV $^{13}$CNMR | HOMO 2D | HETCOR 2D |
| | NOESY | 2 DJR |
| | INADEQUATE | |

În majoritatea experimentelor, condițiile de lucru sunt astfel alese încât un parametru (de exemplu cuplajul spin) să fie măsurat în timpul de evoluție $t_1$, iar celălalt, (deplasarea chimică), în timpul de detecție, $t_2$. Astfel, un spectru 2*D* de frecvență rezultat este o diagramă în care un parametru este exprimat de-a lungul unei frecvențe (axa $F_1$), iar celălalt de-a lungul celeilalte (axa $F_2$ corespunzătoare frecvenței $F_2$) (fig.2). Experimentele de acest gen pot fi îmbunătățite prin folosirea pulsurilor de refocalizare, care au ca efect eliminarea unuia dintre parametri (de obicei δ, uneori J), fie prin folosirea decuplării selective (decuplarea controlată pe anumite perioade, fie cea de evoluție, de mixing sau de achiziție), care determină eliminarea efectului cuplajului spin-spin pe perioadele de timp corespunzătoare.

Ținând cont de cele prezentate, se poate aprecia că orice experiment 1*D* poate deveni un experiment 2*D* prin introducerea unei perioade de evoluție $t_1$.

Utilizarea secvențelor de puls adecvate și aplicarea lor în scopul obținerii maximului de informație dorit, implică o bună cunoaștere și controlare a fenomenului de saturare și timpilor de relaxare spin-spin și spin-rețea.

Pentru chimistul organician este deosebit de importantă cunoașterea tipurilor de experimente, ce se pot efectua prin RMN, mai ales din punctul de vedere al informațiilor pe care acestea le pot furniza. Tipurile de experimente moderne utilizate în RMN pot fi clasificate ca mono- sau bidimensionale, homo- sau heteronucleare. Tehnicile 1*D* privesc în special, rezonanța $^{13}$C și rezonanța altor nuclee ($^{31}$P, $^{19}$F, $^{15}$N etc.) iar cele bidimensionale corelările homo- și heteronucleare privind tipurile de spini implicați.

Tipurile de experimente menționate în continuare (tabelul 1) reprezintă doar o parte a tehnicilor moderne, utilizate pe aparatele RMN de performanță medie (200-300 MHz) sau înaltă (400-600 MHz):

**Tehnici 1*D***

Una dintre cele mai avantajoase modalități de determinare a structurii compușilor organici o constituie aplicarea fenomenului NOE (efect Overhauser nuclear), utilizabil atât în determinările spectrale pentru $^{1}$H, cât și în tehnicile "off resonance" pentru $^{13}$C.

O variantă o constituie tehnica NOEDIFF, în care se înregistrează spectrul fără aplicarea tehnicii NOE, apoi se înregistrează un alt spectru, cu iradierea unui anumit semnal (spectrul NOE), iar spectrul obținut se scade din cel inițial (de unde și denumirea "DIFF"). Pe display sau pe înregistrator apare numai diferența dintre cele două spectre, ceea ce ușurează mult interpretarea. Procedeul implică însă un mare consum de timp, ținând cont de faptul că viteza repetării

pulsurilor depinde de timpul de relaxare al $^{13}C$ (timp lung de achiziție), la care se adaugă timpul necesar iradierii fiecărei linii în parte.

De asemenea nu trebuie uitat că, mai ales în cazul $^{13}C$, NOE nu este selectiv pentru cele trei tipuri de atomi de carbon care au atașați protoni ($CH$,$CH_2$, $CH_3$). Datorită dezavantajelor prezentate, au fost experimentate alte tehnici ce permit determinări mai precise, în timp mai scurt, bazate pe fenomenul de transfer de polarizare ("cross polarization"), de la nucleul cu sensibilitate magnetică mărită (de exemplu H) la cel mai puțin sensibil (de exemplu $^{13}C$). În acest caz, pentru interpretarea spectrelor $^{13}C$, de mare utilitate sunt tehnicile *APT* și *DEPT*

*APT* reprezintă acronimul denumirii "*attached proton test*", tehnică ce permite determinarea multiplicității semnalului carbonului, deci a numărului de protoni atașați, într-un spectru $^{13}C$, total decuplat. Procedeul prezintă câteva avantaje față de vechile experimente "off resonance": câștig de sensibilitate, datorită tehnicii NOE și faptului că liniile nu sunt multipleți, timpul de lucru este mai scurt, interpretarea mult mai ușoară. Pe lângă acestea, nu apar confuzii datorate efectelor de ordin 2 și nici nu apar suprapuneri de multipleți.

Informațiile furnizate depind de valoarea decalajului $D$ (întârzierii-"delay") aplicat în raport cu constantele corespunzătoare de cuplaj ($J_{C\text{-}H}$): pentru $D_2=1/J_{C\text{-}H}$ semnalele corespunzătoare atomilor de carbon CH și $CH_3$ apar în zona negativă a spectrului, iar cele pentru $CH_2$ și C (nesubstituit cu proton) în cea pozitivă; pentru $D_2 = 3/2J_{C\text{-}H}$ se produce separarea semnalelor CH de $CH_3$, respectiv $CH_2$ de C.

Intensitatea semnalelor (fig.4) respectă relația C:CH:$CH_2$:$CH_3$ = 1:1/2:1/4:1/8. În figura 4a este reprezentat spectrul $^{13}C$ RMN uzual "off resonance" al mentolului cu toate semnalele atomului de carbon în zona pozitivă a spectrului, iar figura 4b redă spectrul aceleiași substanțe realizat în tehnica APT cu semnalele $CH_2$ și C în zona pozitivă și cele CH și $CH_3$ în cea negativă.

*DEPT*, acronim de la "*distortionless enhancement by polarization transfer*" reprezintă un experiment bazat pe transferul de polarizare de la $^1H$ la $^{13}C$. În secvența de puls folosită se utilizează o deviere cu un unghi Ø a poziției proiecției magnetizării protonului din planul *xy* în funcție de care se pot selecta semnalele atomilor de carbon, care au atașați același număr de protoni.

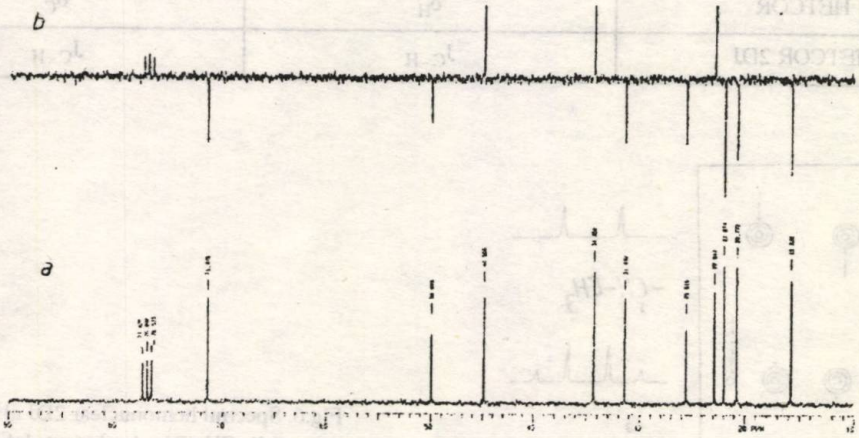



Fig.4. Spectrul $^{13}C$-RMN al mentolului: *a*- off resonance: *b*- APT

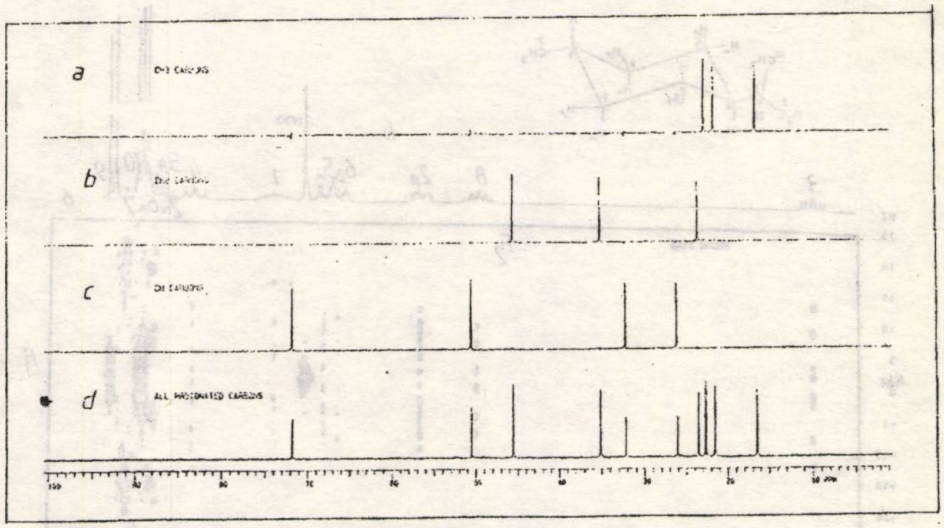



Fig.5. Spectrul DEPT al mentolului

Un experiment *DEPT* complet poate furniza trei spectre separate în care să fie înregistrate, pe rând, doar semnalele atomilor de carbon primari, secundari, respectiv terțiari, în zona pozitivă a spectrului. Este cazul din figura 5, reprezentând cele trei înregistrări separate (trei spectre, de fapt) în care se observă: cele trei grupări $CH_3$ (a), trei $CH_2$ (b) și patru CH (c)aparținând moleculei mentolului. Pe lângă acestea, este reprezentat și spectrul care include picurile tuturor atomilor de carbon protonați (d).

*Quantitativ $^{13}$CRMN.* În cazul înregistrării spectrelor $^{13}$C, așa cum se cunoaște, nu pot fi făcute determinări cantitative. Acest neajuns poate fi înlăturat prin folosirea tehnicii Quantitativ $^{13}$CRMN care permite obținerea unor semnale proporționale cu numărul nucleelor $^{13}$C din probă. Secvența de puls folosită produce o relaxare mai rapidă a spinului nuclear, având efect similar cu cel al agenților de relaxare (care reduc timpul de relaxare longitudinal, $T_1$).

**Tehnici 2*D* (bidimensionale)**

Tehnicile 2D se bazează pe posibilitatea reprezentării celor doi parametrii constanta de cuplaj *J* și deplasarea chimică) pe axe diferite. Principalele tipuri de tehnici folosite și informațiile ,pe care le pot furniza, sunt enumerate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

TIPURI DE EXPERIMENTE RMN BIDIMENSIONALE

| Experiment | $F_1$ | $F_2$ |
|---|---|---|
| COSY | $\delta_H$ | $\delta_H$ |
| HOMO 2DJ | $J_{H-H}$ | H - H |
| NOESY | $\delta_H$ | $\delta_H$ |
| HETCOR | $\delta_H$ | $\delta_C$ |
| HETCOR 2DJ | $J_{C-H}$ | $J_{C-H}$ |

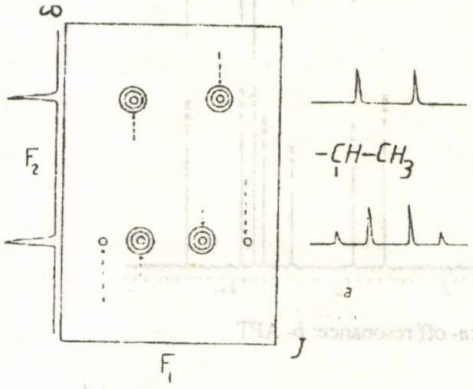
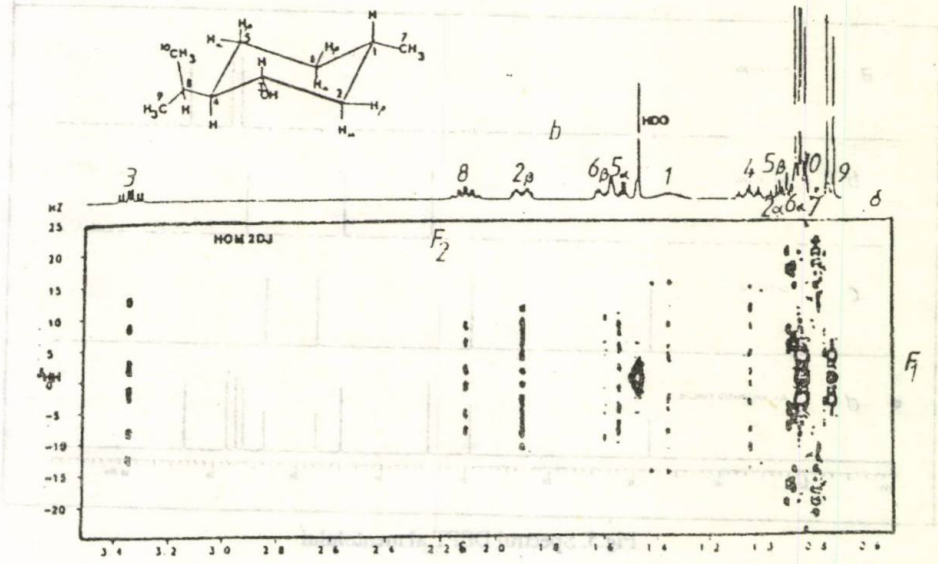



Fig.6. Spectrul homonuclear 2DJ al: *a*- grupării -CH-$CH_3$; *b*- al mentolului



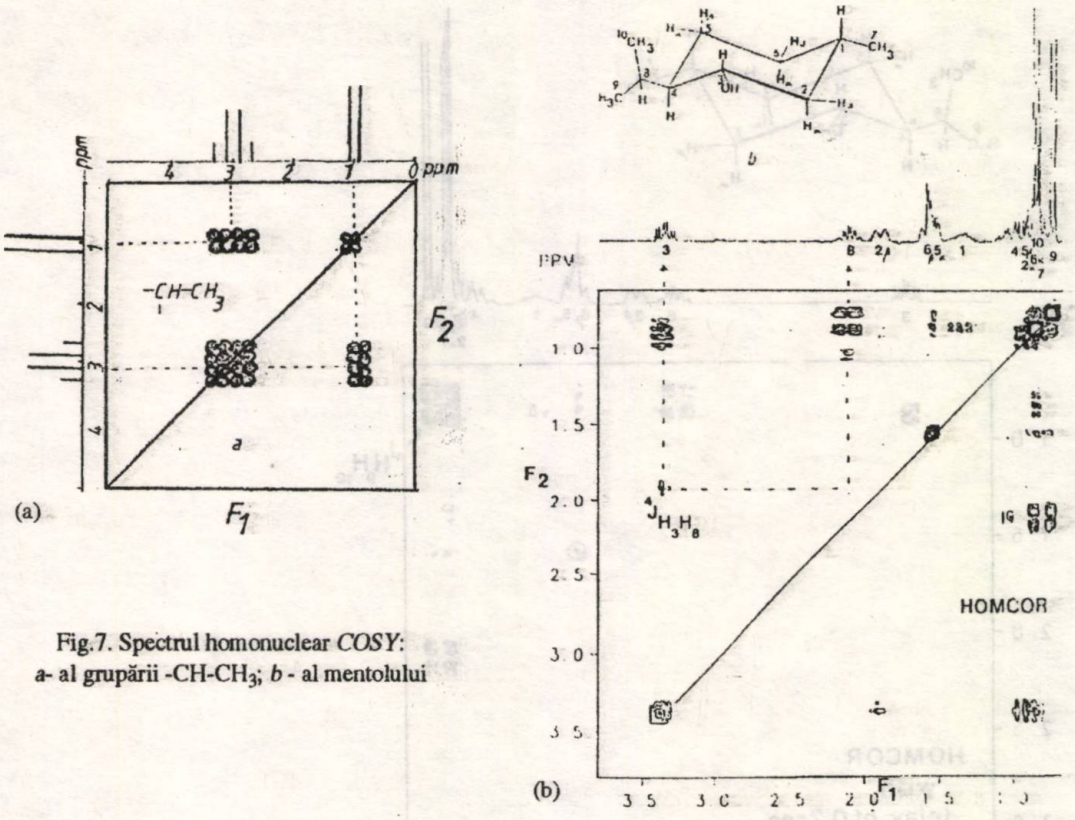



Fig.7. Spectrul homonuclear *COSY*:
*a*- al grupării -CH-$CH_3$; *b* - al mentolului

**Tehnici 2*D* homonucleare**

Un experiment bidimensional RMN trebuie să înceapă cu înregistrarea spectrului unidimensional al protonilor din moleculă cu o rezoluție cât mai bună, urmată de interpretarea acestui spectru, respectiv atribuirea semnalelor protonilor pe baza deplasării chimice, a numărului de protoni de același tip și a scindărilor, identificarea semnalelor date de solvent și eventual de impurități. Pentru înlăturarea dificultăților aduse de apariția semnalului solventului în spectrul RMN al probei, se poate folosi o tehnică specială, ce permite înregistrarea spectrelor $^1H$ în soluții foarte diluate și care implică presaturarea semnalului solventului folosit. Cel mai utilizat experiment constă în presaturarea semnalului apei, care poate apărea în probă, fie datorită utilizării ei ca solvent, fie datorită higroscopicității unor solvenți deuterați (acetonă deuterată, dimetilsulfoxid deuterat etc.). Presaturarea poate fi realizată prin trei tehnici speciale: presaturarea selectivă folosind pentru decuplare o iradiere puternică, relaxare selectivă folosind secvențe de pulsuri care să determine reducerea semnalului apei la zero în perioada de achiziție, excitare selectivă.

În funcție de informația, care lipsește, pentru elucidarea completă a structurii scheletului de atomi carbon și hidrogen ai moleculei se poate apela, în continuare, la experimentele bidimensionale homonucleare.

*HOMO 2DJ* reprezintă acronimul denumirii "homonuclear 2D J resolved-NMR spectroscopy" și este experimentul bidimensional ce permite determinarea constantelor de cuplaj $J_{H-H}$.

Experimentul oferă o cale de rezolvare a semnalelor protonilor cu deplasare chimică apropiată a căror multipleți se suprapun.

Cele două axe de coordonate ale acestui tip de spectru sunt $F_1$, reprezentând constanta de cuplaj $\pm$ $J/2$ (Hz) și $F_2$, reprezentând deplasarea chimică $\delta$ (ppm).

Toate picurile dintr-un multiplet, aparținând aceleiași deplasări chimice, se așează pe o linie paralelă cu axa $F_1$ care intersectează axa $F_2$ la valoarea $\delta$ corespunzătoare.De exemplu, spectrul corespunzător grupării -CH-$CH_3$ din figura 6a cuprinde două linii aparținând celor două deplasări chimice ale protonilor. Pe o linie apar două spoturi corespunzătoare dubletului protonilor grupării metil, iar pe cealaltă linie patru spoturi, corespunzătoare cuartetului datorat protonului grupării -CH- . Constanta de cuplaj se citește pe axa $F_1$ ca valoarea corespunzătoare centrului spotului înmulțită cu 2 (sau ca valoare absolută a distanței dintre două spoturi simetrice).

Figura 6b reprezintă spectrul *HOMO2DJ* înregistrat al mentolului, mai ușor de interpretat în zona 1,6-3,4 ppm, dar imposibil de rezolvat în zona atât de aglomerată a protonilor 2$\alpha$, 5$\beta$, 6$\alpha$, 7,9,10.

Experimental este necesar în cazul moleculelor complexe; scăderea intensității semnalelor poate fi evitată în acest caz prin modificarea secvențelor de puls sau prin eliminarea semnalelor singlet din aceeași regiune a deplasării chimice, prin tehnica, "double quantum coherence".

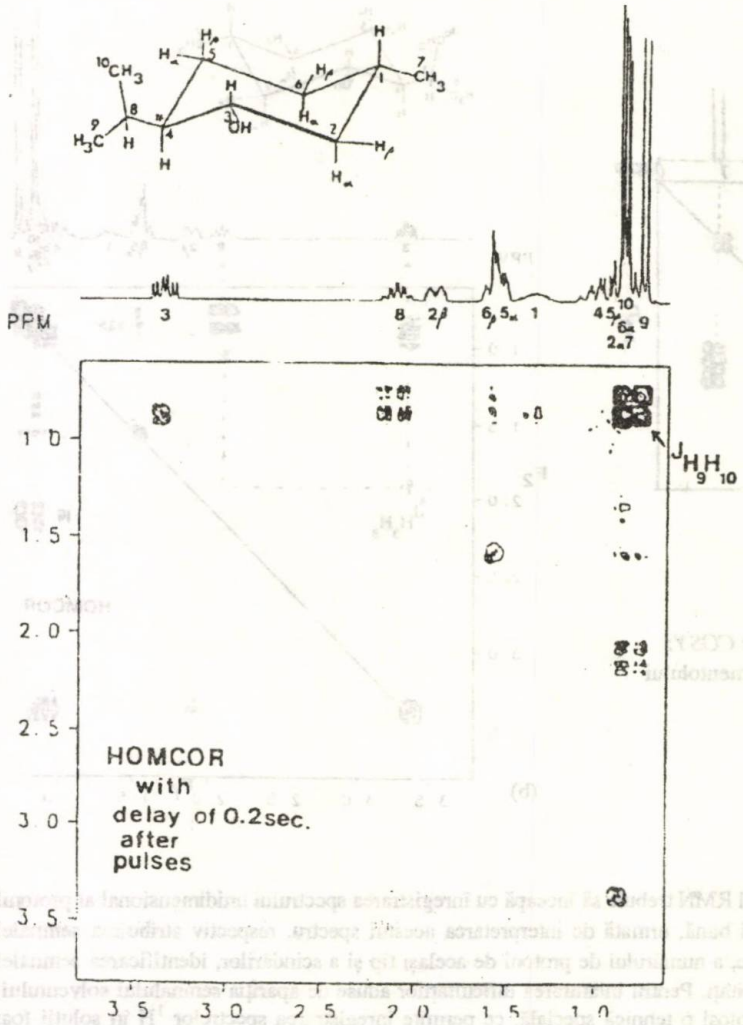



Fig.8. Spectrul homonuclear *COSY* cu timp de întârziere de 0.2 s după pulsuri, pentru mentol

*COSY* este acronimul denumirii "$^1$H-chemical shift corelated spectroscopy" și este experimentul de corelare a deplasării chimice a protonilor din moleculă. În ultimii 10 ani, acesta a devenit un experiment standard pentru stabilirea rețelei de cuplaje homonucleare din moleculă. Ambele axe de coordonate din acest tip de spectru bidimensional înregistrează deplasarea chimică δ (în ppm) din spectrul $^1$H-RMN unidimensional. Secvența de pulsuri aleasă pentru acest experiment determină apariția unui set de picuri situate pe diagonala spectrului (picuri diagonale) și a unui alt tip de picuri care apar în afara diagonalei, dar sunt situate simetric de o parte și de alta a acesteia, reprezentând picuri de intersecție ("cross peaks").

Picurile diagonale refac spectrul $^1$H-RMN unidimensional, având deplasările chimice identice pe cele două axe de coordonate ($F_1$=$F_2$=δ).

Picurile de intersecție, având coordonatele δ diferite pe cele două axe ($F_1 \neq F_2$) arată cuplajele existente între protoni. Trasând prin picul de intersecție o dreaptă paralelă cu axa orizontală și una paralelă cu axa verticală, acestea vor intersecta axele la valorile corespunzătoare protonilor cuplați magnetic.

Cel mai convenabil și informativ mod de înregistrare a spectrelor *COSY* constă în trasarea de contururi ale intensităților, rezultând un spectru bidimensional cu aspectul unor contururi (fig.3b). Pentru o mai ușoară interpretare, spectrul $^1$H-RMN unidimensional poate fi trasat deasupra uneia sau a ambelor axe de coordonate, așa după cum se vede din figura 7a, reprezentând spectrul unei grupări -CH- $CH_3$, sau din figura 7b reprezentând spectrul mentolului.

Un spectru *COSY* (al butenonei) este redat în figura 9 comparativ cu unul *HETCOR* al aceleiași substanțe.

Picuri de intersecție apar pentru orice valoare a constantei de cuplaj *J*. Deși intensitatea picului de intersecție este proporțională cu mărimea constantei de cuplaj *J*, aceasta nu poate fi măsurată dintr-un astfel de spectru.

Contururile picurilor diagonale pot avea forme de stea datorită cozilor picurilor în ambele dimensiuni. Aceste cozi se pot întinde departe față de pic și se pot chiar suprapune, dând naștere unor picuri "false",de intensități apreciabile, ce duc la dificultăți în interpretare. Pentru a elimina aceste neajunsuri, există tehnici care pot duce la micșorarea intensității picurilor diagonale, de exemplu "double quantum filter" (DQF) care permite îndepărtarea tuturor picurilor singlet din spectru.

Pentru detecția cuplajelor mici (care apar cu intensitate slabă), s-a introdus *tehnica COSY cu timp de*

*întârziere*.Acest experiment permite detecţia cuplajelor cu nuclee aflate la distanţă de 3,4,5 legături ($^3J$,$^4J$,$^5J$). Pentru valori mici ale timpului de întârziere (aproximativ 0,2 s) cresc în intensitate picurile de intersecţie corespunzătoare cuplajelor mici. Valori mari ale timpului de întârziere (de ordinul secundelor), duc şi pentru $^4J$,$^5J$ la semnale similare în intensitate cu cele ale cuplajelor $^2J$,$^3J$.

Figura 8 reprezintă un astfel de spectru, care poate pune în evidenţă cuplaje foarte slabe între protonii $H_9$ şi $H_{10}$ (datorită existenţei centrului de chiralitate de la $C_4$).

Sistemele de spin de tipul *AB* (deplasare chimică apropiată) duc la apariţia de picuri de intersecţie situate foarte aproape de diagonală şi care pot fi mascate de picurile diagonale cu contururi în formă de stea, suprapuse. Tehnica *COSY* 45 (45 se referă la tipul de puls folosit, respectiv la unghiul cu care se roteşte una sau toate componentele magnetizării la un moment dat, în perioada de evoluţie) duce la reducerea picurilor diagonale la o linie subţire, precum şi la o scădere a intensităţii tuturor semnalelor din spectru, fără riscul dispariţiei lor.

*NOESY* este acronimul denumirii "nuclear Overhauser exchange spectroscopy", adică spectroscopia de acţiune dipolară prin efect Overhauser nuclear. Tehnica NOESY este versiunea bidimensională a experimentului Overhauser nuclear unidimensional.

Experimentele selective Overhauser, în care un nucleu este saturat sau magnetizarea sa este inversată printr-un puls selectiv de 180°, duc la un transfer al magnetizării la un alt nucleu, în perioada imediat următoare magnetizării sau inversiei, cu o viteză proporţională cu distanţa dintre nuclee, sau cu eficienţa unei alte căi de relaxare. Tăria acestei interacţiuni poate fi măsurată din variaţia timpului de relaxare.

Versiunea bidimensională examinează întregul spectru deodată, astfel încât nu mai este necesară iradierea selectivă a fiecărui semnal pe rând, la un moment dat. Secvenţa de pulsuri folosită generează amestecarea magnetizării transversale şi crează neechilibrul magnetizării longitudinale a spinilor.Această inegalitate a polarizării duce la redistribuirea relaxării mutuale între spini ca şi în experimentul Overhauser clasic. Deoarece această inegalitate se crează periodic prin incrementarea timpilor de evoluţie, toţi spinii, indiferent de deplasarea chimică, vor avea perioada de nonechilibru a distribuţiei populaţiei. Transferul de populaţie se face într-un timp a cărei durată poate fi aleasă de operator şi poate fi deci ajustată după cinetica sistemului studiat.

Spectrul de corelare homonucleară (proton-proton) generat de un experiment *NOESY* cuprinde pe cele două axe de coordonate, $F_1$ şi $F_2$ deplasarea chimică a protonilor, la fel ca şi spectrul *COSY*. Detecţia unui pic de intersecţie indică fie relaxarea încrucişată între doi spini, deci sunt în vecinătate în spaţiu, fie cele două locuri de spin sunt în interacţiune de schimb chimic.

Aceste tehnici bidimensionale enumerate reprezintă experimentele de bază utilizate în stabilirea corelaţiilor homonucleare proton-proton. Datorită complexităţii structurii moleculelor organice, spectrele pot apărea foarte încărcate şi deci greu de interpretat. Din nevoia de simplificare a interpretării au apărut diferite variante de lucru, care pot îmbunătăţi rezultatele experimentale de bază.

**Tehnici 2*D* heteronucleare**

*HETCOR*, "heteronuclear chemical shift-correlation" este o tehnică, ce permite determinarea corelărilor exacte dintre semnalele atomilor $^{13}C$ şi cele ale atomilor $^1H$ ataşaţi (heterocorelări ale cuplajelor printr-o legătură C-H).

Avantajele acestei tehnici constau în atenuarea cuplajelor la distanţă şi în reducerea timpului de lucru, comparativ cu cel necesar rulării unui experiment monodimensional pentru $^{13}C$. Un exemplu de spectru *HETCOR* este prezentat în figura 10. Pentru a putea compara interpretarea unui astfel de spectru cu modul de interpretare a unui spectru *COSY*, în figura 9 este reprezentat spectrul COSY al aceleiaşi substanţe pentru care este redat şi spectrul *HETCOR* în figura 10.

Spectrul *COSY* al butenonei din figura 9 conţine pe diagonală patru spoturi corespunzătoare celor patru tipuri de protoni din moleculă: δ=2,1 ppm protonii grupării metil, δ=5,5ppm protonul de la carbonul α faţă de carbonil şi la δ=6ppm respectiv δ=6,2ppm cei doi protoni magnetic neechivalenţi de la atomul de carbon $sp^2$ marginal. Picurile de intersecţie, situate simetric de o parte şi de alta a diagonalei, arată cuplajele magnetice între protoni. Astfel picul de intersecţie cu coordonatele 6,2 şi 6 ppm corespunde unui cuplaj geminal între protonii cu deplasările chimice respective; picul de intersecţie cu coordonatele 6,2 şi 5,5 ppm împreună cu picul de coordonate 6 şi 5,5ppm arată cuplajele între protonul de la carbonul α faţă de carbonil cu cei doi protoni ai grupării $CH_2$=marginale.

Spectrul *HETCOR* al butenonei din figura 10 se deosebeşte de spectrul *COSY* din figura 9 prin faptul că nu apar picuri pe diagonală, deoarece pe axele $F_1$ şi $F_2$ sunt reprezentaţi parametri diferiţi, $\delta_H$ respectiv $\delta_C$. Se observă că apar numai trei semnale pentru cele trei tipuri de atomi de carbon, care au ataşaţi atomi $C_a$, $C_c$ şi $C_d$; pentru $C_b$ nu apare semnal în spectrul de corelare heteronucleară, acesta neavând atom de hidrogen ataşat. Spotul de coordonate 2,1, respectiv 29 ppm, corespunde atomului de carbon $C_a$, care are ataşaţi 3 atomi de hidrogen magnetic echivalenţi; spotul de coordonate 6,2 şi 140 ppm corespunde atomului $C_c$ care are ataşat protonul de la 6,2 ppm. Cele două spoturi de la 134 ppm corespund atomului de carbon $C_d$ la care sunt legaţi doi atomi de hidrogen magnetic neechivalenţi, corespunzători coordonatelor 6 ppm şi 6,2 ppm, coordonate care indică deplasările chimice corespunzătoare celor doi protoni, observabile şi în spectrul *COSY* din figura 9.

Exemplul oferit permite înţelegerea modului de elucidare a structurii unui compus, dacă se cunoaşte atât spectrul *COSY*, cât şi cel *HETCOR* şi devine foarte clară marea utilitate a metodelor de corelare în rezolvarea structurilor complexe.

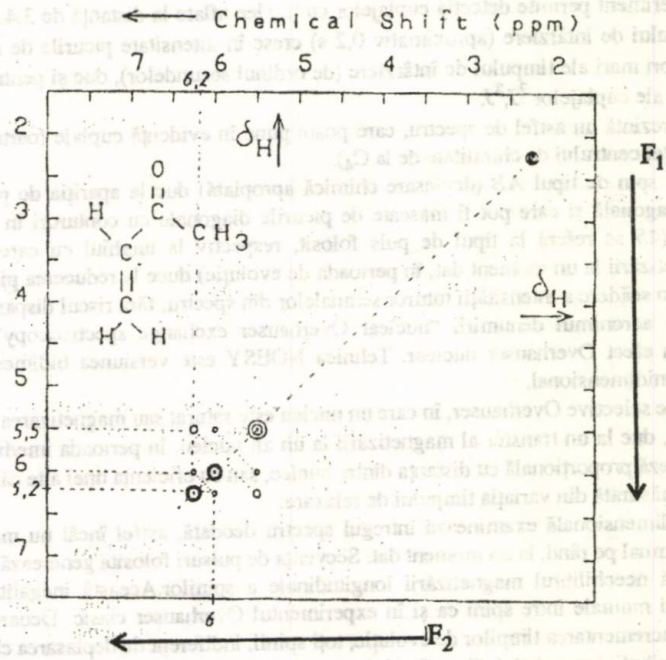



Fig.9. Spectrul homonuclear *COSY* al butenonei

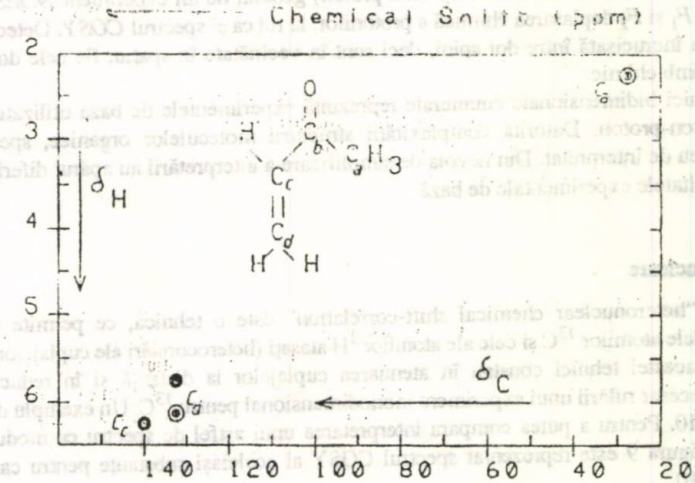



Fig.10. Spectrul *HETCOR* al butenonei

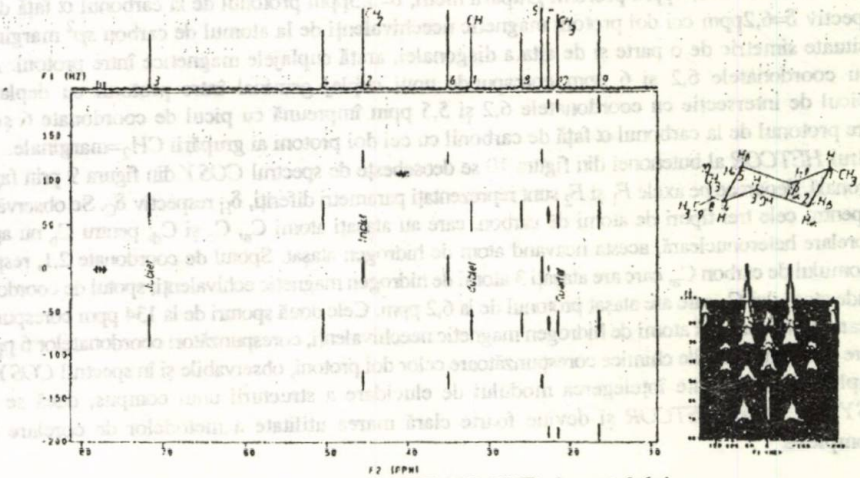


Fig.11. Spectrul *HETCOR 2DJR* al mentolului

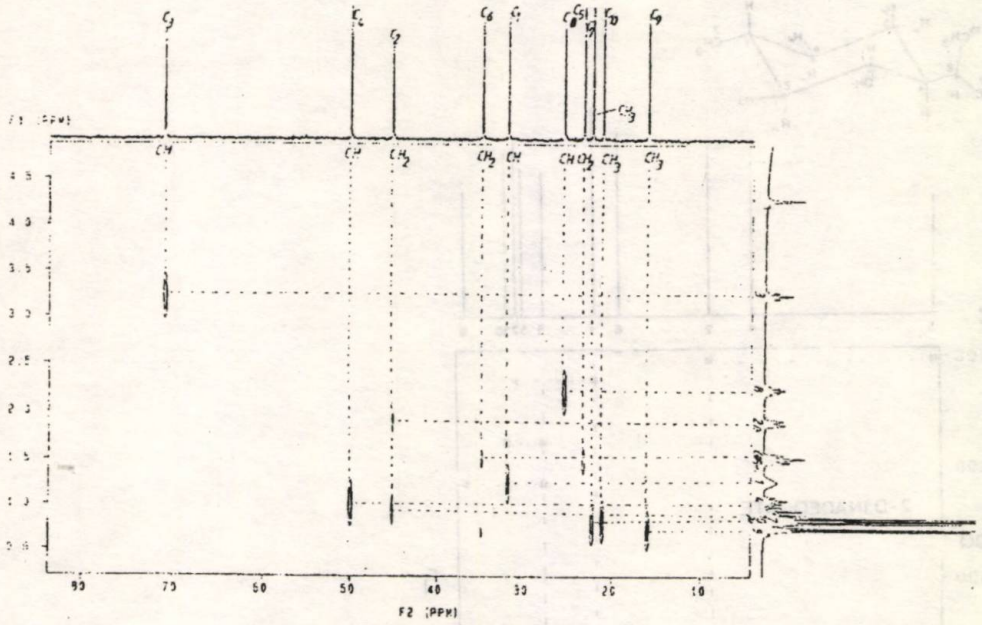


Fig.12. Spectrul *HETCOR* al mentolului

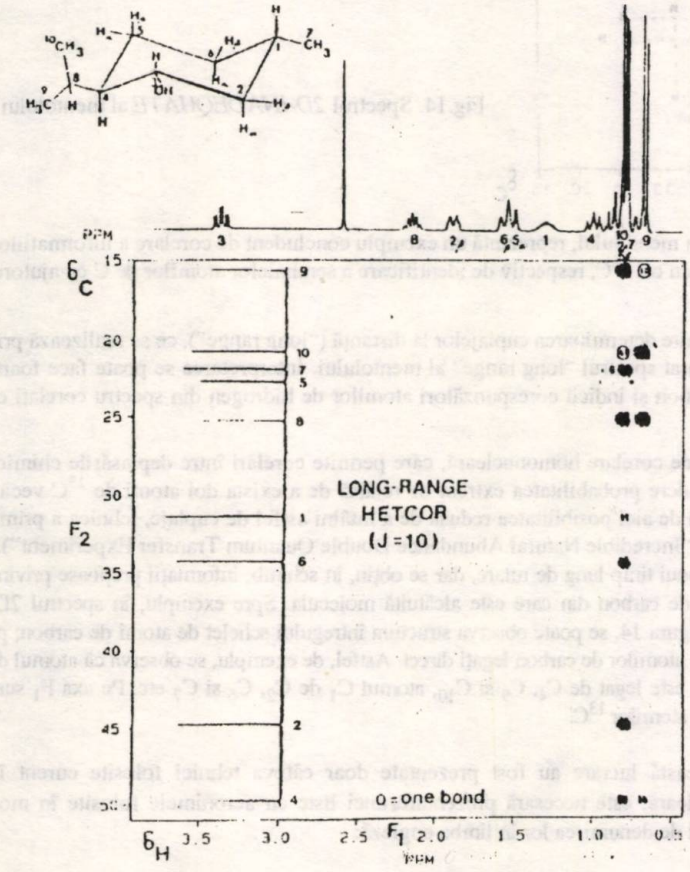



Fig.13. Spectrul *HETCOR LR* (long-range) al mentolului

*HETCOR 2D J RESOLVED* este o tehnică asemănătoare celei HOMO 2DJR, ce permite determinarea exactă a constantelor de cuplaj $J_{C\text{-}H}$. Numărul de spoturi corespunzătoare unui atom de carbon dă informații asupra multiplicității semnalului carbonului respectiv, în funcție de numărul atomilor de hidrogen atașați și de echivalența sau neechivalența lor magnetică. În figura 11 este reprezentat spectrul *HETCOR 2DJR* al mentolului în care se pot observa de exemplu semnalele corespunzătoare atomilor notați $C_1$, $C_2$, $C_{10}$, respectiv dublet pentru $C_1$, triplet pentru $C_2$ și quartet pentru $C_{10}$. Valoarea constantei de cuplaj va fi valoarea măsurată de la linia de zero la unul dintre semnale înmulțită cu doi, sau distanța dintre cele două semnale.

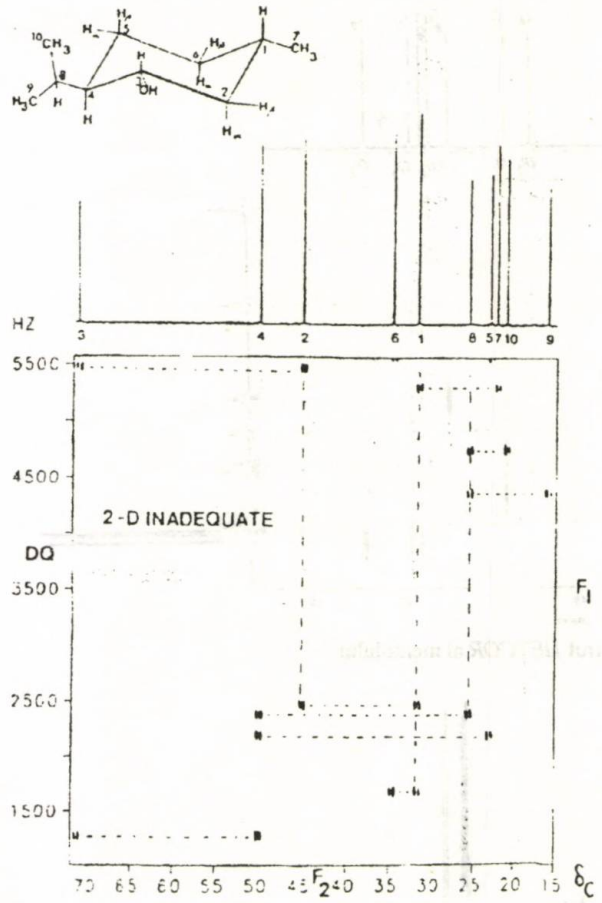



Fig.14. Spectrul *2D-INADEQUATE* al mentolului

Figura 12, referitoare tot la molecula mentolului, reprezintă un exemplu concludent de corelare a informațiilor, pe care le poate oferi spectrul $^{1}H$ coroborat cu cel $^{13}C$, respectiv de identificare a semnalelor atomilor de C cu ajutorul semnalelor oferite de spectrul $^{1}H$.

*HETCORLR* este o tehnică, ce permite determinarea cuplajelor la distanță ("long range"), ce se realizează prin mai multe legături; în figura 13 este prezentat spectrul "long range" al mentolului. Interpretarea se poate face foarte ușor urmărind numerotarea atomilor de carbon și indicii corespunzători atomilor de hidrogen din spectru corelați cu formula alăturată a mentolului.

*2D-INADEQUATE* este o tehnică de corelare homonucleară, care permite corelări între deplasările chimice corespunzătoare atomilor $^{13}C$. Având în vedere probabilitatea extrem de redusă de a exista doi atomi de $^{13}C$ vecini legați printr-o legătură covalentă $^{13}C$-$^{13}C$ și de aici posibilitatea redusă de a întâlni astfel de cuplaje, tehnica a primit numele "INADEQUATE" (acronim pentru "Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment").

Experimentul prezintă dezavantajul unui timp lung de rulare, dar se obțin, în schimb, informații prețioase privind alcătuirea ansamblului scheletului de atomi de carbon din care este alcătuită molecula. Spre exemplu, în spectrul 2D-INADEQUATE al mentolului, prezentat în figura 14, se poate observa structura întregului schelet de atomi de carbon; pe axa $F_1$ se observă deplasările corespunzătoare atomilor de carbon legați direct. Astfel, de exemplu, se observă că atomul de carbon $C_2$ este legat de $C_1$ și $C_3$, atomul $C_8$ este legat de $C_4$, $C_9$ și $C_{10}$, atomul $C_1$ de $C_2$, $C_6$ și $C_7$ etc. Pe axa $F_1$ sunt măsurate deplasările chimice corespunzătoare atomilor $^{13}C$.

Având în vedere faptul că în această lucrare au fost prezentate doar câteva tehnici folosite curent în spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, este necesară prezentarea unei liste cu acronimele folosite în mod curent pentru diversele tehnici RMN, alături de denumirea lor în limba engleză:

*APT* - Attached Proton Test
*ASIS* - Aromatic Solvent Induced Shift
*CIDNP*- Chemical Induced Dynamic Nuclear Polarization
*COCONOSY* - COmbined COrrelated and Nuclear Overhauser enhancement SpectroscopY
*COLOC* - COrrelated spectroscopy for LOng-range Couplings
*COSY* - COrrelated SpectroscopY

*COSY*-45-COrrelated SpectroscopY with a 45 mixing pulse
*COSYDEC* - COrrelated SpectroscopY with $F_1$ DECoupling
*COSYLR* - COrrelated SpectroscopY for Long-Range couplings
*DEPT* - Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
*DEPT* - INADEQUATE - vezi DEPT+INADEQUATE
*DISCO* - DIfferences and Sums Within COsy
*DQC* - Double-Quantum Coherence
*DQF* - Double - Quantum Filter
*HETCOR* - HETeronuclear chemical shift-CORrelation
*HET2DJ* - HETeronuclear 2-Dimensional J-correlated spectroscopy
*HOESY* - Heteronuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY
*HOM2DJ* - HOMonuclear 2-Dimensional J-correlared spectroscopy
*HOMCOR* - HOMonuclear CORrelated spectroscopy
*2D INADEQUATE* - Incredible Natural Abundance DoublE-QUantum Transfer Experiment
*INDOR* - INternuclear DOuble Resonance
*INEPT* - Insensitive Nucleus Enhancement by Polarization Transfer
*INEPT* - INADEQUATE - vezi INEPT+INADEQUATE
*NOESY* - Nuclear Overhauser and Exchange SpectroscopY
*SPI* - Selective Population Inversion
*TOCSY* - TOtal Correlation SpectroscopY
*WEFT* - Water Eliminated Fourier Transform

**Bibliografie**


1.MAGER, S., . Rev. Chim. (Bucureşti), **21**, 1970, p.603, 737; **22**,1971, p.11,233
2.POGANY, I. şi BANCIU,M., Metode fizice în chimia organică. Spectrometria RMN, Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1972, p.275
3. SILBERG, I., Spectroscopia RMN a compuşilor organici, Ed."Dacia", Cluj-Napoca, 1978
4. MAGER,S., Analiza structurală organică. Rezonanţa magnetică nucleară,Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979, p.9
5. BALABAN, A.T., BANCIU,M. şi POGANY, I., Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică. Spectrometria RMN aplicată în stabilirea structurii compuşilor organici, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983, p.95
6. CIUREANU ,M., Spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989
7. BOVEY şi FRANK, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, cap.6, Ed.by Acad.Press.Inc., 1987, p.255
8. VON REINHARD BENN şi GUNTHER, H., Angew.Chem., **95**, 1983, p.381
9. GRAY, G.A. şi BERNSTEIN, A., M, Two Dimensional NMR Spectroscopy-Application for chemists and biochemists, Ed.by William R.Croasmun, 1987



Intrat în redacţie: 26 VIII 1993

ANDREI DĂNEȚ
VASILE DAVID
MIHAELA OANCEA

# Dispozitiv de analiză în flux cu injectare hidrodinamică

## Determinarea vitaminei C

C.Z.: 543. 867

*A FIA assembly set up by the authors, where the sample injection into the flux is done hydrodynamically (without using an injection valve) is presented. The detection is done spectrophotometrically. The influence upon the registered signals of the main operational parameters (volume of the injected sample, flow rate of the carrier and length of the tube where the dispersion takes place) were studied. The FIA assembly was used for vitamin C determination, when a solution of iodine in iodide was employed as carrier flux. Duration of a measurement is 20 s and both sensitivity and selectivity are similar to those of the manual analysis procedure. The FIA assembly was used for vitamin C determination in the orange juice.*

Vitamina C (acidul ascorbic) este o vitamină hidrosolubilă esențială pentru sănătatea oamenilor. În general vitamina C îndeplinește rol de substrat, transportor de hidrogen sau cofactor.

Carența în vitamina C provoacă boala numită scorbut, iar în ultima perioadă se vehiculează ideea că vitamina C ar avea un rol în tratarea cancerului [1]. Dintre metodele convenționale de determinare a vitaminei C o aplicabilitate mai largă prezintă următoarele: determinarea spectrofotometrică a acidului ascorbic total cu 2,4 dinitrofenil hidrazină [2], metoda de titrare iodometrică [3] și cu 2,6-diclorfenol indofenol [4], metoda de titrare cu N-bromsuccinimidă [5], metoda cu hexacianoferat (III) de potasiu [6], metoda spectrofotometrică cu iodat de potasiu [7], metoda spectrofotometrică cu sulfat de ceriu[8] etc.

Toate aceste metode convenționale de determinare a vitaminei C sunt laborioase, necesită mult timp și multă atenție, motiv pentru care apariția metodelor automatizate de analiză a dus la adaptarea unora dintre metodele convenționale la metodele de analiză în flux.

Dintre metodele de analiza în flux, analiza prin injectare în flux (FIA), elaborată de J.Ruzicka și E.Hansen în 1974 [9], a cunoscut un succes deosebit. Principiul acestei metode constă în injectarea unui volum strict controlat de probă într-un flux purtător, în cursul transportului acesteia spre detectorul în flux având loc o dispersie strict controlată a probei în flux. O caracteristică importantă o constituie asigurarea unui timp reproductibil între momentul injectării și momentul detecției. Folosind un dispozitiv de analiză în flux pot fi eliminate o serie de procese de prelucrare a probelor prin introducerea în flux a unor celule de dializă [10], celule de extracție cu solvenți [11], celule de difuziune gazoasă [12], coloane cu reducători sau oxidanți [13], reactori enzimatici [14] etc. Utilizând metoda FIA pot fi folosite practic toate tipurile de detectori: detectori fotometrici [15], fluorimetrici [16,17] potențiometrici [18], amperometrici [19], bazați pe chemiluminescență [20]. etc. Metoda de analiză prin injectare în flux prezintă numeroase avantaje, dintre care se menționează: frecvența mare a analizelor efectuate (60-120 probe/h) și consum mic de reactivi și probă.

În literatura de specialitate sunt descrise mai multe metode de analiză în flux a vitaminei C. Astfel Bradberg și Adams [21] au realizat un montaj FIA cu detecție amperometrică în care au inserat, în vederea măririi selectivității determinărilor, un reactor cu ascorbat oxidază imobilizată. Lázaro și colaboratorii [22] au pus la punct două montaje de analiză în flux a vitaminei C, ambele prezentând detectori fotometrici. Vanderslice și Higgs au realizat un dispozitiv total automatizat de determinare a vitaminei C din alimente [23].

Conf. dr. chim. ANDREI DĂNEȚ, biochim. VASILE DAVID și chim. MIHAELA OANCEA.
Universitatea București. Facultatea de Chimie

În această lucrare s-a urmărit adaptarea metodei de determinare a vitaminei C bazată pe oxidarea sa cu iod la metoda de analiză prin injectare în flux. Determinarea s-a făcut prin măsurarea spectrofotometrică a excesului de iod rămas în urma consumării acestuia de către acidul ascorbic. S-a realizat un montaj de analiză în flux cu injectare hidrodinamică, care a permis determinarea concentrației de vitamină C din probe sintetice și din probe naturale. Pentru determinări din probe naturale s-a aplicat și metoda adaosurilor adaptată la FIA.

## Partea experimentală

*Reactivi și aparate*

Se prepară următoarele soluții stoc:

*a*) soluție $I_2$ (Merck) $10^{-3}$M în KI (Merck) $5 \cdot 10^{-2}$ M;

*b*) soluție KI (Merck) 2,5 M;

*c*) soluție $H_2SO_4$ (Merck) 2 M;

*d*) soluție vitamina C (Fluka) $10^{-3}$M în acid oxalic 0,05 %.

Determinările de absorbanță au fost efectuate cu aparatul Specord UV-Vis (Carl Zeiss Jena) utilizând o celulă în flux cu diametrul interior de 3 mm și lungimea de 1 cm.

*Principiul metodei de analiză*

Metoda constă în oxidarea acidului ascorbic la acid dehidroascorbic folosind ca agent oxidant iod în soluție de iodură de potasiu, în mediu acid. Iodul rămas în exces este dozat spectrometric la lungimea de undă de 354 nm, unde se înregistrează maximul absorbției pentru specia $I_3^-$.

*Dispozitivul de analiză în flux cu injectare hidrodinamică*

Montajul realizat (fig.1) este alcătuit din următoarele părți componente:

- două pompe peristaltice (I.A.U.C. București);
- sistem de injectare hidrodinamică;
- detector spectrofotometric cu o celulă în flux de 70 μL;
- tuburi de legătură din PVC cu diametrul interior de 0,8 mm (lungimea tubului în care se realizează dispersia este de 42 cm).

Sistemul de injectare hidrodinamică este realizat cu ajutorul celor două pompe peristaltice, care funcționează alternativ. Astfel, pentru a umple bucla de injectare cu probă, este pornită pompa $P_2$ în timp ce pompa $P_1$ este oprită. După umplerea completă a buclei de injectare cu probă, pompa $P_2$ este oprită și este pornită pompa $P_1$, care realizează fluxul purtător. Acesta va antrena proba din bucla de injectare spre detector. Imediat după bucla de injectare, fluxul purtător prezintă un punct de confluență cu fluxul de reactiv. În cursul transportului către detector, zona de probă injectată va suferi un proces de dispersie strict reproductibil.

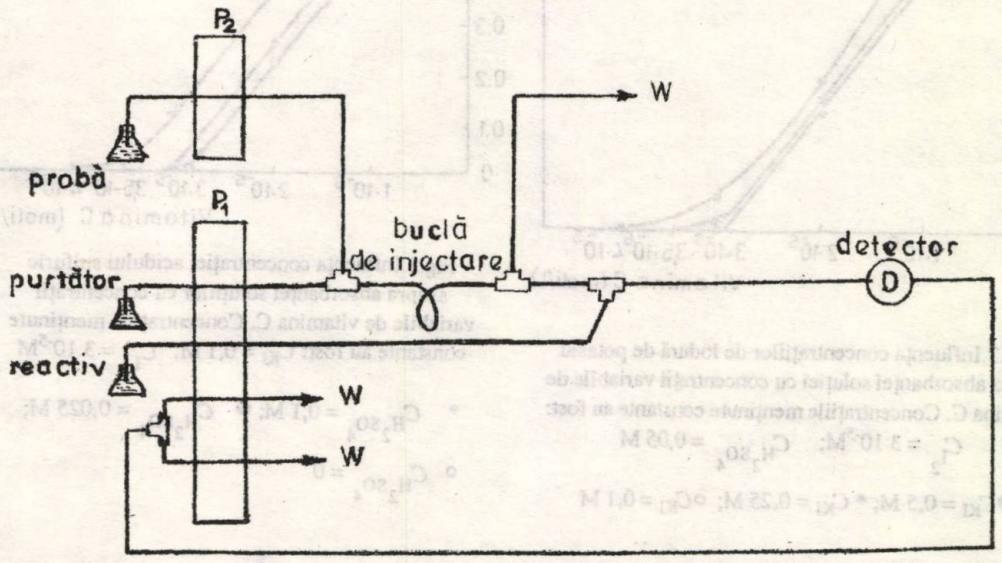



Fig.1.Schema montajului de analiză prin injectare în flux, cu două canale, folosit la determinarea vitaminei C:
$P_1P_2$ - pompe peristaltice; $D$ = spectrofotometru cu celulă în flux; $W$ - reziduuri

După realizarea montajului FIA şi înainte de a studia determinarea vitaminei C, au fost stabiliţi parametrii operaţionali ai acestuia folosind soluţia unui colorant injectată într-un flux purtător. Astfel s-a studiat influenţa timpului de umplere a buclei de injectare cu probă, a debitului fluxului purtător, a volumului probei injectate, a lungimii tubului în care se realizează dispersia şi a volumului celulei în flux. Valorile optime ale parametrilor montajului FIA au fost utilizate în continuare la determinarea vitaminei C.

## Rezultate şi discuţii

*Stabilirea condiţiilor optime de determinare prin metoda convenţională a vitaminei C, folosind oxidarea cu iod*

Pentru a găsi compoziţia optimă a fluxului de reactiv preconizat a fi utilizat în metoda FIA, s-a lucrat iniţial în mod convenţional. Soluţiile au fost preparate în baloane cotate, iar determinările de absorbanţă s-au făcut la 354 nm, utilizând celule de 1 cm. În figura 2 se poate observa influenţa concentraţiei iodurii de potasiu asupra dreptelor de calibrare obţinute.

Se constată că la concentraţii mari de iodură de potasiu apar erori în determinări, dreapta de calibrare fiind deplasată la valori mai mari de absorbanţă. Aceasta are loc din cauza descompunerii iodurii de potasiu la iod. Din acest motiv concentraţia optimă de iodură de potasiu a fost de 0,1 M.

Din figura 3 se constată că la concentraţiile mari de acid sulfuric se înregistrează erori din cauza descompunerii cu viteză mai mare a iodurii la iod elementar. Dacă nu se lucrează în mediu acid apar de asemenea erori, deoarece nu se poate realiza oxidarea în condiţii optime a vitaminei C. În continuare s-a lucrat la o concentraţie de acid sulfuric de 0,025 M.

Pentru a putea efectua un număr mare de analize în condiţii reproductibile s-a încercat adaptarea acestei metode convenţionale de determinare a vitaminei C la metoda de analiză prin injectare în flux.

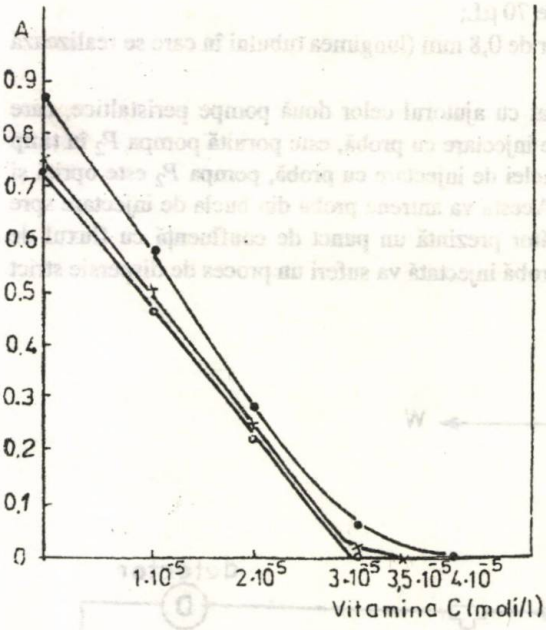



Fig.2.Influenţa concentraţiilor de iodură de potasiu asupra absorbanţei soluţiei cu concentraţii variabile de vitamina C. Concentraţiile menţinute constante au fost: $C_{I_2} = 3\ 10^{-5}$M; $C_{H_2SO_4} = 0{,}05$ M

● $C_{KI} = 0{,}5$ M; * $C_{KI} = 0{,}25$ M; ○ $C_{KI} = 0{,}1$ M

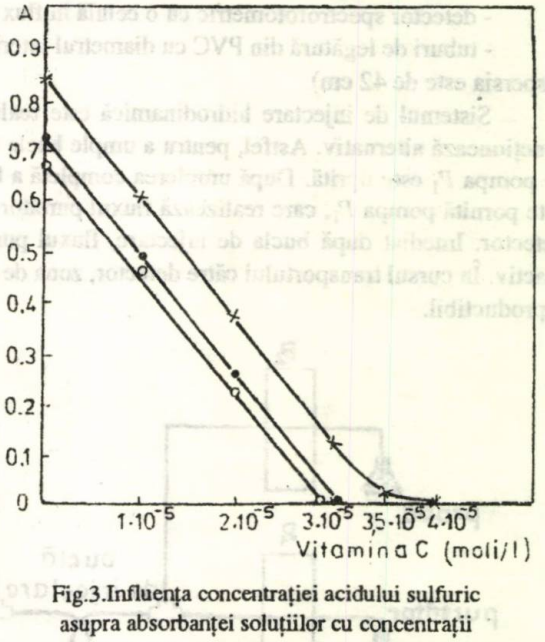



Fig.3.Influenţa concentraţiei acidului sulfuric asupra absorbanţei soluţiilor cu concentraţii variabile de vitamina C. Concentraţiile menţinute constante au fost: $C_{KI} = 0{,}1$ M; $C_{I_2} = 3\ 10^{-5}$M

* $C_{H_2SO_4} = 0{,}1$ M; ● $C_{H_2SO_4} = 0{,}025$ M;

○ $C_{H_2SO_4} = 0$

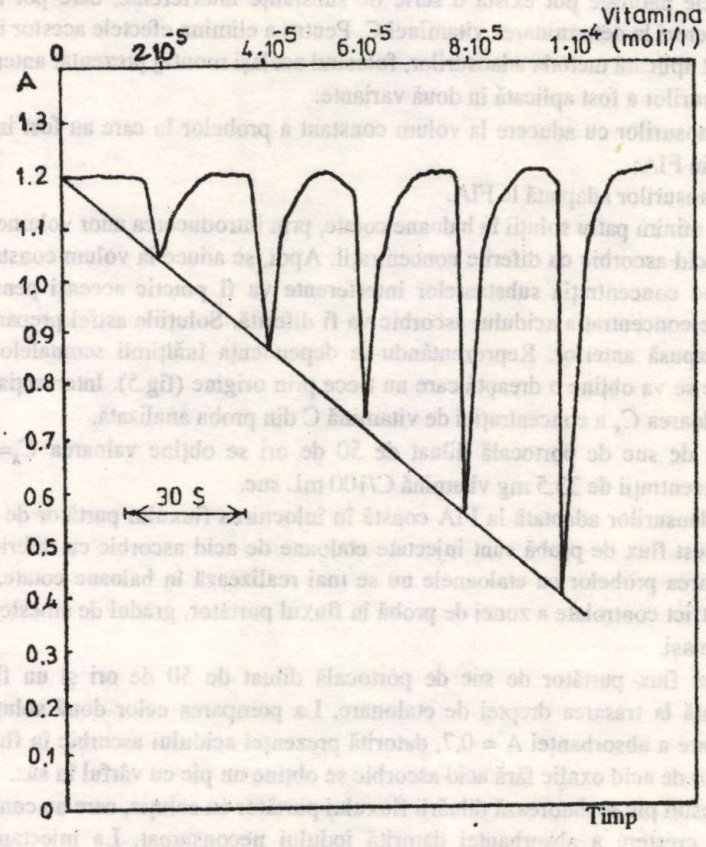



Fig.4. Forma semnalelor obținute la injectarea unor soluții etalon de acid ascorbic și dreapta de etalonare rezultată în condițiile în care compoziția fluxului de reactiv este: $C_{I_2} = 9 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{I^-} = 0{,}15$ M: $C_{H_2SO_4} = 0{,}025$ M.

Volumul probei injectate este de 50 µL; debitele fluxului de purtător și de reactiv sunt de 2,5 mL/min

*Trasarea dreptei de calibrare folosind montajul FIA realizat*

A fost utilizat montajul prezentat în figura 1, folosindu-se un flux purtător de acid oxalic 0,05 % și un flux de reactiv cu compoziția: $C_{I_2} = 9\ 10^{-5}$M; $C_{I^-} = 0{,}15$ M; $C_{H_2SO_4} = 0{,}025$ M. Aceste soluții au fost degazate înainte de utilizare. S-a lucrat la un debit al fluxului purtător de 2,5mL/min, debitul fluxului de reactiv a fost de 2,5 mL/min, iar volumul buclei de injectare de 50µL. În aceste condiții de lucru a fost determinat un coeficient de dispersie $D$=3,24.

La pomparea celor două soluții (de purtător și de reactiv) în montajul realizat, absorbanța înregistrată are valoarea A = 1,2 și este datorată prezenței iodului în fluxul de reactiv. Determinările se fac la 354 nm. Pentru trasarea dreptei de calibrare (fig.4) au fost injectate soluții etalon de acid ascorbic cu diferite concentrații.

Se observă că la injectarea etaloanelor de vitamină C se obțin picuri caracteristice analizei FIA, cu vârful în jos. Aceste picuri se formează datorită consumării iodului de către vitamina C, ceea ce duce la scăderea absorbanței în zonele corespunzătoare probelor dispersate. Pentru domeniul de concentrații de $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$M, se constată că se obține o variație lineară a absorbanței.

*Determinarea vitaminei C din probe naturale*

Folosind montajul prezentat în figura 1 și dreapta de calibrare din figura 4, s-a urmărit determinarea concentrației de vitamină C din suc de portocale. Pentru aceasta s-a folosit suc de portocală proaspăt obținut, filtrat și diluat cu acid oxalic 0,05%. Prin injectarea unei probe de suc de portocală diluat de 25 de ori se obține un pic cu înălțimea $\Delta A = 0{,}64$. Folosind dreapta de calibrare trasată anterior se determină o concentrație a vitaminei C de 36,1 mg/100 mL suc de portocală. Această valoare se încadrează în limitele normale corespunzătoare acestui tip de produs natural.

Dar, în probele naturale pot exista o serie de substanțe interferente, care pot fi oxidate de iod, apărând astfel unele erori la determinarea vitaminei C. Pentru a elimina efectele acestor interferenți asupra determinărilor, a fost aplicată metoda adaosurilor, folosind același montaj prezentat anterior.

Metoda adaosurilor a fost aplicată în două variante:

*a*) metoda adaosurilor cu aducere la volum constant a probelor în care au fost introduse etaloane, urmată de analiza prin FIA;

*b*) metoda adaosurilor adaptată la FIA.

a) Se prepară minim patru soluții în baloane cotate, prin introducerea unor volume egale de probă și a unor etaloane de acid ascorbic cu diferite concentrații. Apoi, se aduce la volum constant cu acid oxalic 0,05%. În acest mod concentrația substanțelor interferente va fi practic aceeași pentru toate soluțiile preparate, în timp ce concentrația acidului ascorbic va fi diferită. Soluțiile astfel preparate sunt analizate prin metoda FIA expusă anterior. Reprezentându-se dependența înălțimii semnalelor de concentrația etaloanelor adăugate se va obține o dreaptă care nu trece prin origine (fig.5). Intersecția acestei drepte cu abscisa va indica valoarea $C_x$ a concentrației de vitamină C din proba analizată.

Pentru proba de suc de portocală diluat de 50 de ori se obține valoarea $C_x$=3,8 $10^{-5}$ M, care corespunde unei concentrații de 33,5 mg vitamină C/100 mL suc.

*b*) Metoda adaosurilor adaptată la FIA constă în înlocuirea fluxului purtător de acid oxalic cu un flux de probă. În acest flux de probă sunt injectate etaloane de acid ascorbic cu diferite concentrații. În acest mod, amestecarea probelor cu etaloanele nu se mai realizează în baloane cotate, ci direct în flux. Datorită dispersiei strict controlate a zonei de probă în fluxul purtător, gradul de amestecare cu etaloanele va fi întotdeauna același.

S-a folosit un flux purtător de suc de portocală diluat de 50 de ori și un flux de reactiv cu compoziția prezentată la trasarea dreptei de etalonare. La pomparea celor două soluții prin montaj se înregistrează o valoare a absorbanței A = 0,7, datorită prezenței acidului ascorbic în fluxul purtător. Prin injectarea unei soluții de acid oxalic fără acid ascorbic se obține un pic cu vârful în sus.

Formarea acestui pic se datorează diluării fluxului purtător cu soluția, care nu conține acid ascorbic, ceea ce duce la o creștere a absorbanței datorită iodului neconsumat. La injectarea etaloanelor cu concentrații crescătoare de vitamină C, picurile se micșorează (fig.6). La injectarea unor etaloane de vitamină C cu concentrații mai mari decât concentrația vitaminei C din fluxul purtător (proba) se formează picuri cu vârful în jos.

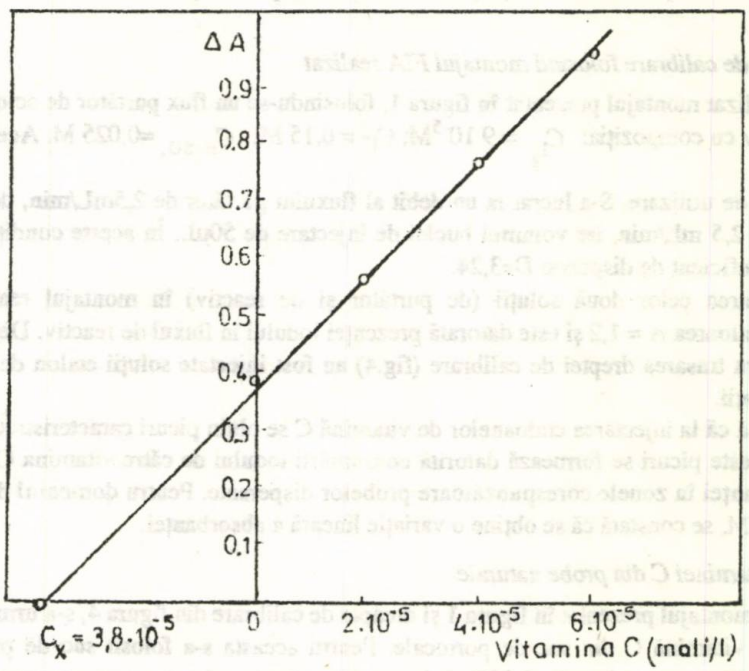



Fig.5. Determinarea concentrației de vitamină C din suc de portocală diluat de 50 de ori folosind metoda adaosurilor cu aducerea probelor și etaloanelor la volum constant, urmată de analiza prin metoda FIA

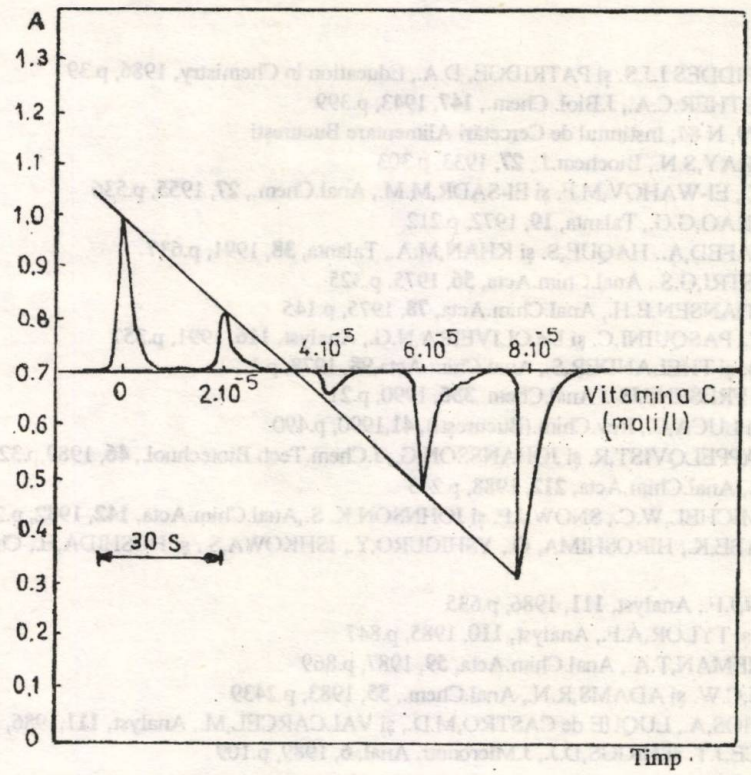



Fig.6.Formarea semnalelor obținute la folosirea metodei adaosurilor aplicată la FIA și graficul dependenței ΔA de concentrația vitaminei C din soluțiile etalon injectate. S-a folosit ca flux purtător suc de portocală diluat de 50 de ori

Din graficul dependenței ΔA de concentrația vitaminei C din soluțiile etalon injectate, se observă că dreapta obținută intersectează abscisa într-un punct corespunzător concentrației $C_x$ = 3,6 $10^{-5}$M. Această concentrație corespunde unei valori de 31,7 mg vitamină C/100 ml suc de portocală.

Rezultatele obținute prin folosirea celor două variante ale metodei adaosurilor sunt relativ apropiate și sunt cu aproximativ 10% mai mici față de valoarea obținută inițial. Deci influența substanțelor interferente poate fi eliminată prin folosirea metodei adaosurilor, ultima variantă (*b*) fiind mai indicată datorită eliminării etapei convenționale de aducere la volum constant.

**Concluzii**

S-a urmărit adaptarea metodei de determinare a vitaminei C bazată pe oxidarea sa cu iod la metoda de analiză prin injectare în flux. A fost realizat un montaj FIA cu două canale, cu injectare hidrodinamică. S-a trasat dreapta de calibrare, constatându-se că domeniul de concentrație de vitamină C, în care se poate lucra, este de 1 · $10^{-5}$ - 1. $10^{-4}$ M. În cazul analizării unor produse naturale, care pot să conțină diferiți interferenți, pentru a elimina efectele acestora asupra determinărilor se poate aplica metoda adaosurilor. Pentru a analiza vitamina C din suc de portocală s-a folosit metoda adaosurilor în două variante, rezultatele obținute fiind apropiate. A doua variantă este mai indicată pentru că elimină etapa manuală de aducere a soluțiilor la volum constant și pentru că este mai rapidă.

Metoda prezentată de analiză a vitaminei C prin injectare în flux prezintă următoarele caracteristici:

- consum mic de reactivi (aproximativ 1,5 mL soluție reactiv/analiză);
- consum mic de probă (sub 1 mL);
- durata unei analize este sub un minut;
- frecvență mare de analiză (60 probe/h);
- asigurarea unei reproductibilități stricte a timpului de reacție;
- eliminarea erorilor provenite de la operațiunile manuale;
- posibilitatea aplicării metodei adaosurilor într-un timp foarte scurt;
- realizarea și întreținerea ușoară a montajului.

## Bibliografie


1. DAVIES,M.B., FIDDES I.J.S. și PATRIDGE, D.A., Education in Chemistry, 1986, p.39
2. ROE,J.H. și KUETHER,C.A., J.Biol. Chem., **147**, 1943, p.399
3. STAS 6182/15-79, N 84, Institutul de Cercetări Alimentare București
4. HARRIS,L.J. și RAY,S.N., Biochem.J., **27**, 1933, p.303
5. BARAKAT,M.Z., El-WAHOV,M.F. și El-SADR,M.M., Anal.Chem., **27**, 1955, p.536
6. SASTRI,G.S. și RAO,G.G., Talanta, **19**, 1972, p.212
7. QRESHI,S.Z., SAFED,A., HAQUE,S. și KHAN,M.A., Talanta, **38**, 1991, p.637
8. RAO,G.G. și SASTRI,G.S., Anal.Chim.Acta, **56**, 1975, p.325
9. RUZICKA,J. și HANSEN,E.H., Anal.Chim.Acta, **78**, 1975, p.145
10. De FARIA,L.C., PASQUINI,C. și De OLIVEIRA,N.G., Analyst, **116**, 1991, p.357
11. KARLBERG,B. și THELANDER,S., Anal.Chim.Acta,**98**, 1978, p.1
12. FRENZEL,W., FRESENIUS'J Anal.Chem.,**336**, 1990, p.21
13. DĂNEȚ,A.F. și LUCA,C., Rev.Chim.(București), **41**,1990, p.490
14. GORTON, L.,APPELQVIST,R. și JOHANSSON,G., J.Chem.Tech.Biotechnol., **46**, 1989,p.327
15. FUJIWARA,K., Anal.Chim.Acta, **212**, 1988, p.245
16. PETTY,R.L., MICHEL,W.C., SNOW,J.P. și JOHNSON,K. S.,Anal.Chim.Acta, **142**, 1982, p.211
17. KUSUBE,K., ABE,K., HIROSHIMA, O., YSHIGURO,Y., ISHKOWA,S., și HOSHIDA,H., Chem.Pharm.Bull., **31**, 1983, p.3589
18. VAN STADEN,J.F., Analyst, **111**, 1986, p.635
19. ESCOTT,R.E. și TYLOR,A.F., Analyst, **110**, 1985, p.847
20. HOOL,K. și NIEMAN,T.A., Anal.Chim.Acta, **59**, 1987, p.869
21. BRANDBERG,C.W. și ADAMS,R.N., Anal.Chem., **55**, 1983, p.2439
22. LAZARO,T.,RIOS,A., LUQUE de CASTRO,M.D., și VALCARCEL,M., Analyst, **111**,1986, p.167
23. VANDERSLICE,J.T. și HIGGS,D.J., J.Micronutr. Anal, **6**, 1989, p.109


Intrat în redacție : 8 VII 1992

STELIANA CREȚU
ȘTEFAN MANEA

# Posibilități de reducere a efectelor poluante determinate de unele instalații în care se produc halogenalcani (ene)

C.Z.: 504 : 547. 412. 61

*Two processes are proposed, meant at the reduction of the pollution resulting from the chloropropane (~ene) production plants, as well as at turning to good value the eventual toxical products that may result from the process due to the uncorresponding raw material quality, or due to the discharge products storage (i.e. 1,2-dichloropropane 1,3 - dichloropropane, 2,3-dichloropropene, allyl chloride, etc.), for the case of failure or accidental shut down; these technological processes are using the abovementioned products to get multiple-function surfactants.*

În profilul unor platforme industriale complexe intră și fabricarea unor cloralcani (ene) și derivați ai acestora, ca de exemplu 1,2-diclorpropan, 1,3-diclorpropan; 2,3-diclorpropenă, clorură de alil etc.

În urma unor studii asupra toxicității manifestate de aceste substanțe, rezultă faptul că ele prezintă noxe deosebit de puternice, dozele limită admisibile fiind prezentate în tabelul 1 [1-5].

Instalațiile, în care se produc și se utilizează cloralcanii (enele), menționate sunt etanșe, în permanență efectuându-se controale asupra eventualelor scăpări de substanțe toxice, în scopul prevenirii exploziilor și a intoxicațiilor, pe care acestea le-ar putea provoca chiar în doze deosebit de mici (circa 1 ppm).

**Tabelul 1**

CARACTERISTICI ALE CLORPROPANILOR (ENE)

| Nr. ctr. | Denumirea | $t_f$, $^0$C | $t_{inflam}$, $^0$C | $d^{20}_{vap}$ | *CMA*, mg/m$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1,2-diclorpropan | 96,1 | 22,2 | 3,9 | 10,0 |
| 2. | 1,3-diclorpropan | 108,0 | | 2,9 | 10,0 |
| 3. | 2,3-diclorpropenă | 41,0 | -4,0 | 2,5 | 0,01 |
| 4. | 1,3-diclorpropenă | | | | 0,01 |
| 5. | clorură de alil | 44,6 | -6,0 | 2,64 | 0,01 |
| 6. | 1,1,2,3-tetraclorpropenă | | | | 0,45 |
| 7. | epiclorhidrină | 117,0 | 40,5 | 2,2 | 0,01 |

*CMA*- concentrația maximă admisibilă la un schimb de 5 h (se consideră concentrația de 1ppm ca valoare limită de siguranță)

Prof.dr.ing. STELIANA CREȚU, Academia de Studii Economice. Facultatea de Management București
Ing. ȘTEFAN MANEA, HOFIGAL S.A. București

În scopul reducerii efectelor poluante determinate de aceste instalații, a valorificării eventualelor produse toxice, care ar putea rezulta în urma procesului tehnologic datorită calității necorespunzătoare a materiei prime (de exemplu propilena) și a depozitării produselor de eșapare (în caz de avarie, întrerupere accidentală etc), se propun soluții tehnice prin care să se consume aceste substanțe în scop util. Astfel, pe baza experienței anterioare [6-16], privind obținerea unor tenside cu multiple utilizări, s-au elaborat procese tehnologice de valorificare prin sinteză a unor clorpropani (enele) în sensul transformării acestora în săruri cuaternare de amoniu. Tensidele, astfel obținute, se pot utiliza în calitate de inhibitori de coroziune chiar pe platformă (instalația din care rezultă cloralcanii (enele), pentru obținerea unor auxiliari de prelucrare (emulgatori, agenți de oleofilizare), auxiliari textili, agenți de antistatizare a produșilor macromoleculari (fibre sintetice, ABS, PVC, cauciuc, fibre poliesterice armate cu fibră de sticlă etc). Cloralcanii (enele), de exemplu clorpropanii (enele), se pot utiliza în calitate de agenți de alchilare-cuaternizare a aminelor terțiare ca alchil ($C_{12}$-$C_{18}$) dialchilamine (mono, di, poliamide), alchilamidoamine, alchilamineetoxilate, piridine, chinoline etc.

Se prezintă două variante de proces tehnologic pentru valorificarea prin sinteză a clorpropanilor (ene) rezultați în cadrul unor platforme specifice (S.C.VERACHIM S.A.Giurgiu) pe bază de propenă și clor. Sintezele propuse se pot realiza într-o instalație flexibilă, cu investiții minime, prin adaptarea unor utilaje deja existente pe platforma industrială (fig.1)

În principiu, se propune utilizarea derivaților clorurați în calitate de agenți de cuaternizare a unor reactanți nucleofili ca: alchil ($C_{12}$-$C_{18}$) dialchilamine, alchilamineetoxilate, alchildiamine etoxilate, alchilamidoamine, alchilcianamine, piridine, chinoline, substanțe care să conțină cel puțin un atom de azot terțiar. Opțiunea pentru un anumit reactant nucleofil se face în funcție de disponibilitate, respectiv de asigurare în condiții corespunzătoare și în cantitățile necesare din resurse interne.

Plecând de la aceste considerente, în această lucrare sunt prezentate două tehnologii de obținere a unor substanțe tensioactive de tipul sărurilor cuaternare de amoniu, respectiv: pe bază de amine etoxilate (în cataliză bazică) și pe bază de alchilamidopropilen-dialchil amine. Reactanții nucleofili au fost sintetizați de autor după procedee proprii [6-15].

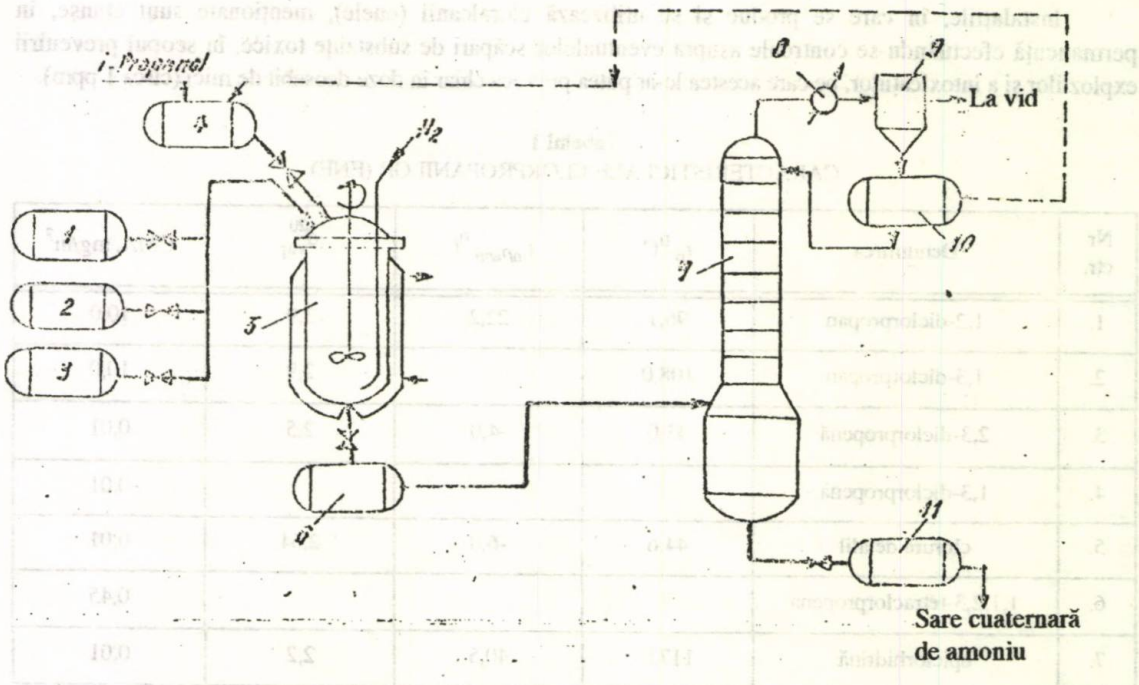



Fig.1. Instalație de cuaternizare: *1*-rezervor amine; *2*-rezervor cloralcan (ene); *3*-rezervor cloralcan impurificat (1,2-diclorpropan + 2,3 - diclorpropenă); *4*- rezervor izopropanol; *5*- reactor de cuaternizare; *6*- vas tampon săruri cuaternare de amoniu; *7*- coloană de distilare la vid; *8*- răcitor condensator; *9*-separator; *10*- colector distilat; *11*- rezervor săruri cuaternare de amoniu

**Tabelul 2**

CONDIȚII DE REACȚIE ÎN CAZUL CUATERNIZĂRII AMINELOR ETOXILATE CU 1,2-DICLORPROPAN

| Nr. ctr. | Amina etoxilată | | Condiții de reacție | | | Conversie, % s.q.a |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *R* - | $(x+y)$ | temperatura, $^0C$ | solvent / presiune, at | timp, h | |
| 1. | $C_{12}H_{25}$- | 4 | 125-130 | izopropanol / 3,0 | 4,0 | 95,50 |
| 2. | $C_{12}H_{25}$- | 7 | 125-135 | izopropanol / 3,0 - 4,0 | 4,0 | 93,45 |
| 3. | $C_{12}H_{25}$- | 7 | 135-145 | - / 4,0 | 4,5 | 90,10 |
| 4. | $C_{12}H_{25}$- | 7 | 135-140 | izopropanol / 3 - 4 | 4,5 | 90,20 |
| 5. | $C_{17}$ - $H_{35}$- | 7 | 125-135 | izopropanol / 3,0 - 3,4 | 4,0 | 87,12 |
| 6. | $C_{17}$ - $H_{35}$- | 17 | 135-140 | izopropanol / 5,0 | 5,0 | 89,85 |
| 7. | Naftenil- ($\overline{M}$=184) | 7 | 125-135 | izopropanol / 4,5 | 4,5 | 90,10 |

**Tehnologia propusă pentru sinteza sărurilor cuaternare de amoniu de tip cloruri de alchil (naftenil) clorpropil (enă) dipolietoxi (2...24 OE) - amoniu**

În tabelul 2 se prezintă condițiile de reacție în cazul cuaternizării aminelor etoxilate cu 1,2-diclorpropan pe baza datelor obținute experimental [6,10,11,12,14].

În figura 2 se prezintă schema de operații principale ale procesului de obținere a sărurilor cuaternare de amoniu - cloruri de alchil ($C_{12}H_{25}$ - N 4OE) clorpropil dipolietoxi (4OE) amoniu, în care se menționează și posibilitățile de utilizare imediată a acestora în stare brută sau după purificare.

Având în vedere toxicitatea agentului de cuaternizare: (1,2-diclorpropanul, eventual impurificat cu 1,2-diclorpropenă), s-a optat pentru conducerea procesului de cuaternizare în sistem perfect etanș - autoclav metalic, rezistent la presiune de 16 at, prevăzut cu agitare eficientă, cu încălzire prin manta, sistem de măsurare și reglare a temperaturii, cu manometru, dispozitiv de alimentare cu gaz inert, dispozitiv de alimentare treptată cu derivatul halogenat (în special în cazul amestecului de 1,2-diclorpropan cu 2,3-diclorpropenă), posibilitate de legare la o instalație de vid prin intermediul unui sistem răcitor - condensator - trapă pentru colectarea solventului și a eventualelor urme de dihalogen alcan. S-a lucrat în solvent polar - izopropanol și în prezența unui catalizator bazic (KOH 1%) care în acest caz duce la creșterea vitezei de reacție. S-a lucrat cu exces de reactant nucleofil pentru a se asigura consumarea integrală de cloralcan (enă). Se consideră necesară această măsură de prevenire a eventualelor posibilități de impurificare a apelor tehnologice întrucât, chiar după 96 h, toxicitatea 1,2-diclorpropanului în apă, determinată prin măsurarea $LC_{50}$ [5] este de 140 mg/l.

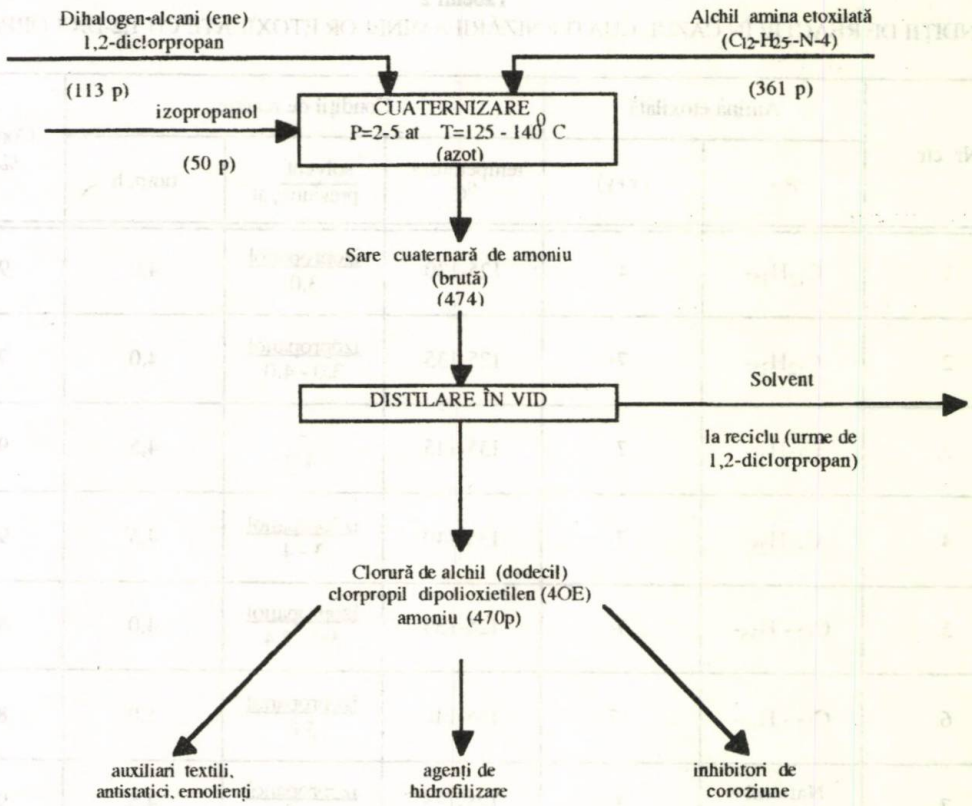



Fig.2. Schema de operații principale cu fluxuri de materiale pentru obținerea clorurilor de alchil (dodecil) clorpropil dipolioxietilen (4OE) amoniu

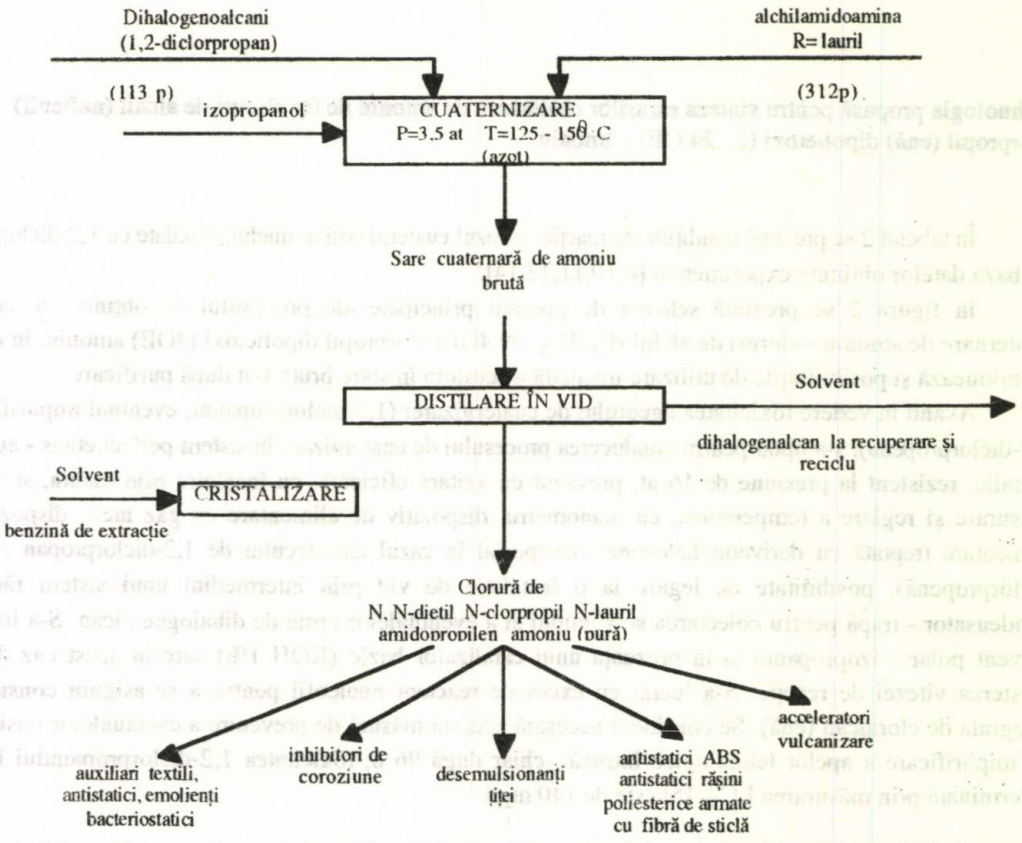



Fig.3. Schema de operații principale cu fluxuri de materiale pentru obținerea clorurii de N,N-dietil N-clorpropil N-lauril amidopropilen amoniu

**Tehnologia propusă pentru sinteza sărurilor cuaternare de amoniu de tip cloruri de cloretil alchil amidopropilen dietil amoniu**

Sărurile cuaternare cu formula generală:

$$\left[ R - CONH(CH_2)_3 - \underset{\displaystyle CH_3 - CHCH_2Cl}{\overset{\displaystyle (C_2H_5)_2}{N}} \right] Cl^-$$

s-au obținut, conform schemei de operații principale cu fluxuri de materiale prezentată în figura 3, din alchil ($C_{12}$-$C_{18}$) amidopropilen dietilamine sintetizate de autori conform schemei de faze (fig.4), după procedeele menționate [7,8,9,11] și 1,2-diclorpropan (1,2-diclorpropan + 2,3 - diclorpropenă) în solvent polar (izopropanol) la presiuni de 3-5 at și temperaturi cuprinse între 125-155°C, în atmosferă de gaz inert - azot.

S-a lucrat, și în acest caz, cu exces de alchilamidoamină pentru asigurarea conversiei totale a diclorpropanului (enei). Excesul de alchilamidoamină nu este necesar să se separe de sistem după reacție, întrucât alchilamidoalchilenamina formează amestecuri sinergetice cu sarea cuaternară, care în multe cazuri dă rezultate benefice [16] în tratamentele aplicate, ca de exemplu ca auxiliari de prelucrare, inhibitori etc.

Această tehnologie se conduce ușor și în urma ei se pot obține tenside cu o paletă deosebit de largă de utilizări, după cum de altfel, rezultă și din figura 3.

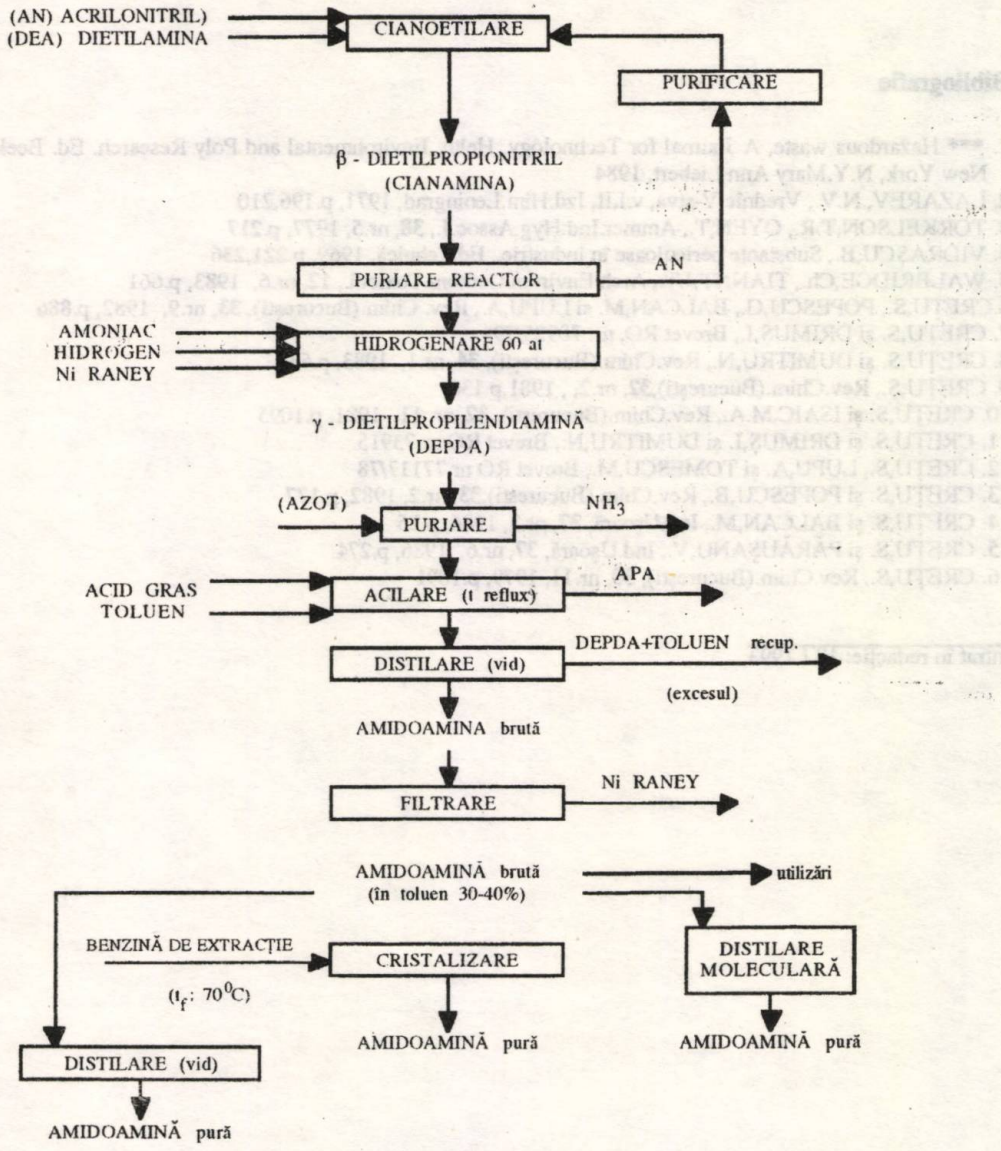



Fig.4. Schema de faze a procesului de obținere a dialchil amidoaminelor acizilor grași

## Concluzii

În scopul prevenirii efectelor poluante, explozive şi a posibilităţilor de incendiu datorate unor halogenalcani (ene), eşapări sau produse excedentare rezultate în instalaţiile de profil, pe baza datelor experimentale proprii, se propun două procese tehnologice de obţinere a unor substanţe tensioactive de tip cationic - săruri cuaternare de amoniu, cu utilizări multiple. Procesul se realizează în instalaţii flexibile, în care se pot utiliza diferiţi reactanţi nucleofili şi clorpropani (ene), în funcţie de disponibilităţi. Varianta pe bază de alchilamidopropioenamine asigură o bază sigură de agent nucleofil.

Substanţele tensioactive rezultate în urma procedeelor propuse sunt deosebit de eficiente la concentraţii mici, comparativ cu alte tenside cationice, fapt care le permite utilizarea economică în diferite domenii industriale ca: inhibitori de coroziune, auxiliari de prelucrare pentru plastomeri, fibre sintetice, elastomeri cu proprietăţi antistatice, agenţi de oleofilizare, de hidrofilizare a unor materiale anorganice fin măcinate, desemulsionaţi pentru ţiţei etc.

Prin aplicarea procedeelor propuse se reduc substanţial noxele pe platformele industriale producătoare de halogenalcani şi se realizează însemnate economii de materiale.

## Bibliografie


1. *** Hazardous waste, A Journal for Technology, Helth, Environmental and Poly Research. Ed. Beeker Norman, New York, N.Y.Mary Ann Liebert, 1984
2. LAZAREV, N.V., Vrednîe V-stva, v.I,II, Izd.Him.Leningrad, 1971, p.196,210
3. TORKELSON,T.R., OYEN,T., Ammer.Ind.Hyg.Assoc.J., **38**, nr.5, 1977, p.217
4. VIDRAŞCU,B., Substanţe periculoase în industrie., Ed.Tehnică, 1969, p.221,236
5. WALBRIDGE,Ch., TIANNT,J.T., Arch.Envirom.Coutom.Toxicol., **12**, nr.6, 1983, p.661
6. CREŢU,S., POPESCU,G., BALCAN,M. si LUPU,A., Rev. Chim.(Bucureşti), **33**, nr.9, 1982, p.886
7. CREŢU,S. şi DRIMUŞ,I., Brevet RO, nr. 70925/79
8. CREŢU,S. şi DUMITRU,N., Rev.Chim.(Bucureşti), **34**, nr.1, 1983, p.63
9. CREŢU,S., Rev.Chim.(Bucureşti),**32**, nr.2, , 1981,p 130
10. CREŢU,S. şi ISAIC,M.A., Rev.Chim.(Bucureşti), **32**, nr. 11, 1981, p.1095
11. CREŢU,S. şi DRIMUŞ,I. şi DUMITRU,N., Brevet RO nr.73915
12. CREŢU,S., LUPU,A. şi TOMESCU,M., Brevet RO nr.77117/78
13. CREŢU,S. şi POPESCU,B., Rev.Chim.(Bucureşti),**33**, nr.2, 1982, p.177
14. CREŢU,S. şi BALCAN,M., Ind.Uşoară, **37**, nr.3, 1986, p.25
15. CREŢU,S. şi PĂRĂUŞANU,V., Ind.Uşoară, **37**, nr.6, 1986, p.274
16. CREŢU,S., Rev.Chim.(Bucureşti), **30**, nr.11, 1979, p.1091


Intrat în redacţie: 18 I 1993

ALECSANDRU PAVEL
DORIN POPESCU
MARIAN MIHĂILESCU

# Analiza teoretico-experimentală a stărilor de solicitare privind un rezervor sferic de 600 $m^3$ pentru hidrogen gazos (I)

C.Z.: 66. 004. 4

*The main aspects, concerning the corresponding experimental analyses of the plan and the straining programme, that is the processing and interpretation of the relevant results revealed as such, are presented.*

Rezervorul sferic, care constituie obiectul acestui studiu, are o capacitate de 600 $m^3$, este de fabricație cehoslovacă și a intrat în exploatare în aprilie 1965, fiind destinat, inițial, depozitării azotului gazos. Ulterior, din noiembrie 1965 și până în prezent, în acest rezervor s-a depozitat hidrogen gazos. De altfel, documentația tehnică originală din Cartea Recipientului - foarte sumară - nu precizează mediul tehnologic destinat pentru depozitare (tabelul 1) [1].

Caracteristicile tehnice ale rezervorului sunt prezentate în tabelul 1, iar configurația constructivă este cea redată în figurile 1 și 2.

Rezervorul sferic a intrat în atenția organelor de supraveghere tehnică ISCIR în urma unui control defectoscopic efectuat de către ISIM Timișoara, în martie 1987. Analiza metalografică, pe de o parte și încercările de încovoiere prin șoc - efectuate asupra epruvetelor prelevate din îmbinarea sudată meridiană a corpului rezervorului, dintre petalele 1 și 16, în câmpul virolei inferioare (fig.2) -, pe de altă parte, au evidențiat existență unor defecte neadmise de tipul porilor, cu dimensiuni mai mari decât 1,5 mm, concentrate în "completarea la rădăcină" a îmbinării sudate respective. Această îmbinare a fost carotată din câmpul virolei inferioare, orificiul circular rezultat fiind obturat cu un record blindat *Dn* 200, consolidat adițional cu inel exterior.

Rezervorul sferic nominalizat prezintă o serie de secțiuni (puncte) critice, la nivelul cărora presurizarea interioară a mantalei poate genera, datorită efectelor concentratoare, stări de tensiuni mecanice deosbit de periculoase. Aceste secțiuni (puncte) critice sunt următoarele (fig.1 și 2):

a) conturul subecuatorial de rezemare, care reprezintă o discontinuitate geometrico-structurală, caracterizată prin manifestarea așa-numitului "efect de contur"[4]; în circumstanțele presurizării interioare, deplasările libere ale virolei inferioare (*VI*), solidarizate cu șaua de consolidare și cele ale fundului (*F*) - solidarizat de asemenea cu șaua de consolidare -, la nivelul conturului comun de joncțiune al acestora cu inelul orizontal al virolei-suport, sunt împiedicate, ceea ce conduce la dezvoltarea unor stări suplimentare de eforturi de speța momentelor încovoietoare meridiane și a forțelor transversale uniform distribuite pe contur; concentrările de tensiuni mecanice, în vecinătatea conturului de rezemare, sunt influențate și de variațiile de rigiditate ale peretelui sferic al corpului rezervorului, la nivelurile contururilor de joncțiune dintre porțiunile neconsolidate ale mantalei și cele solidarizate cu șaua de consolidare;

b) conturul comun de joncțiune dintre mantaua sferică (virolele 1 și 16), ștuțul recordului blindat *Dn* 200 (sudat după carotarea sudurii cu defecte) și inelul exterior de consolidare; în afara faptului că această joncțiune reprezintă o discontinuitate geometrico-structurală, practicarea orificiului și sudarea racordului, peste cusătura meridiană dintre virolele 1 și 16 ale corpului rezervorului, intensifică sensibil efectele concentratoare în această zonă;

c) zona adiacentă portiunii cusăturii sudate meridiane dintre virolele 1 și 16, cuprinsă între racordul blindat *Dn* 200 și conturul de rezemare al rezervorului; la nivelul acestei zone, se manifestă interferența efectelor concentratoare prezentate la punctele a și b, concomitent cu existența efectului concentrator propriu cordonului de sudură respectiv.

Prof.dr.ing.ALECSANDRU PAVEL, ing.DORIN POPESCU, ing. MARIAN MIHĂILESCU,
Universitatea "Petrol-Gaze", Ploiești. Facultatea de Inginerie Mecanică și Electrică.

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE TEHNICE ALE REZERVORULUI SFERIC [1]

| Denumirea mărimii și unitățile de măsură corespunzătoare | | | Valorile mărimilor | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 02.04.1965--10.11.1965 | 10.11.1965--15.05.1989 | 15.05.1989--08.06.1990 | 08.06.1990--în prezent |
| Presiunea manometrică la nivelul polului superior al mantalei sferice, în MPa (bar) | De lucru, $p_l$ | | 0,6 (6) | 0,6 (6) | 0,5 (5) | 0,5 (5) |
| | De lucru, $p_c$ | | 0,6 (6) | 0,6 (6) | 0,5 (5) | 0,5 (5) |
| | De încercare hidraulică, $p_{ph}$ | | 0,9 (9) | 0,9 (9) | 0,9 (9) | 0,75 (7,5) |
| Temperarura, în $^0$C | De lucru, $t_l$ | Minimă | - | - | +15 | +15 |
| | | Maximă | +40 | +40 | +40 | +40 |
| | De calcul, $t_c$ | | +20 | +20 | +20 | +20 |
| Mediul (fluidului) de lucru | | | $N_2$ | $H_2$ | $H_2$ | $H_2$ |
| Capacitatea nominală, $V$, în m$^3$ | | | 600 | | | |
| Grosimea de perete, în mm | $s$ sau $s_{min}$ | | Nominală, s | | Minimă măsurată ultrasonic[1], $s_{min}$ | |
| | Calota superioară (capacul) | | 24,00 | | 23,50 | |
| | Virola superioară (de sus) | | 22,00 | | 19,90 | |
| | Virola mijlocie | | 22,00 | | 21,60 | |
| | Virola inferioară (de jos) | | 24,00 | | 23,50 | |
| | Calota inferioară (fundul) | | 26,00 | | 25,20 | |
| Diametrul, în mm | Interior, $D_i$ | | 10 464 | | | |
| | Exterior, $D_e$ | | 10 508 | | | |
| | Mediu, $D_m$ | | 10 486 | | | |
| Materialul de bază | Marca originală | | St 3, GOST 380-50 | | | |
| | Marca echivalentă românească | | OL 38 | | | |
| Rezistența la rupere, la +20$^0$C, $\sigma_r$, în N/mm$^2$(kgf/mm$^2$) | Minimă, conform GOST 380-50 | | 372,40 (38) | | | |
| | Minimă, conform certificatelor de material | | 402,78 (41,1) | | | |
| Limita de curgere, $\sigma^{20}_c$, în N/mm$^2$(kgf/mm$^2$) | Minimă, conform GOST 380-50 | | 205,80 (21) | | | |
| | Minimă, conform certificatelor de material | | 265,58 (27,1) | | | |
| | Medie (de calcul) | | 235,20 (24) | | | |
| Coeficientul de rezistență al îmbinărilor sudate, $\varphi$ | | | 0,85 | | | |

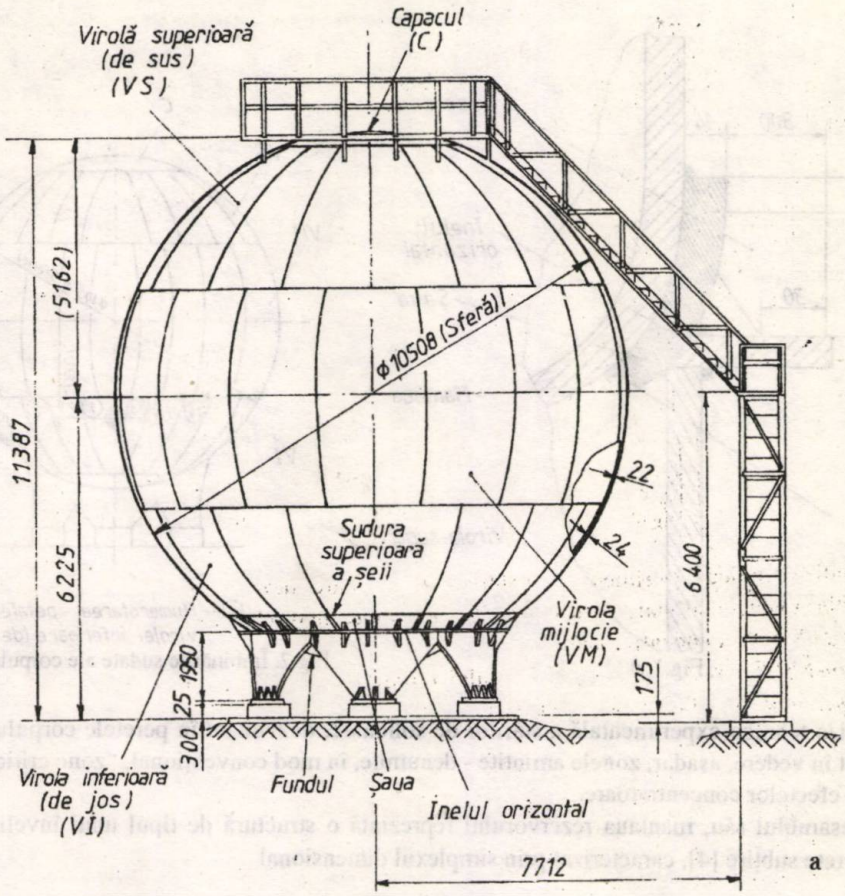
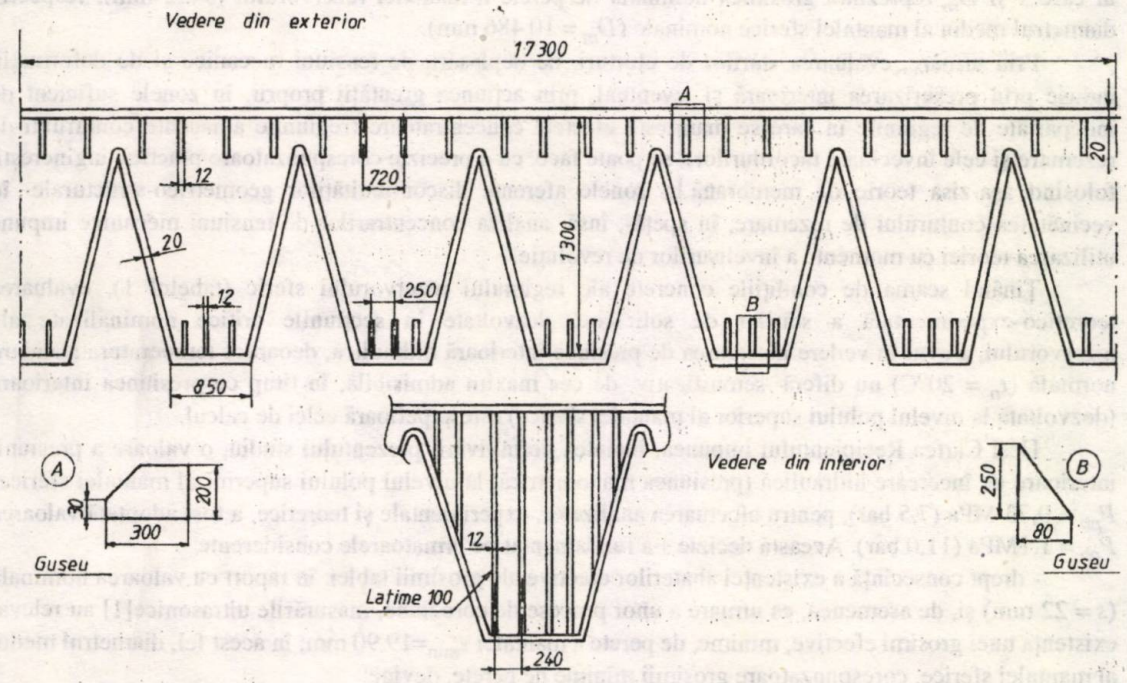



Fig.1. Construcția rezervorului sferic: *a* - ansamblul general; *b* - desfășurata sistemului de rezemare; *c* - detaliul joncțiunii manta-șa-inel orizontal.



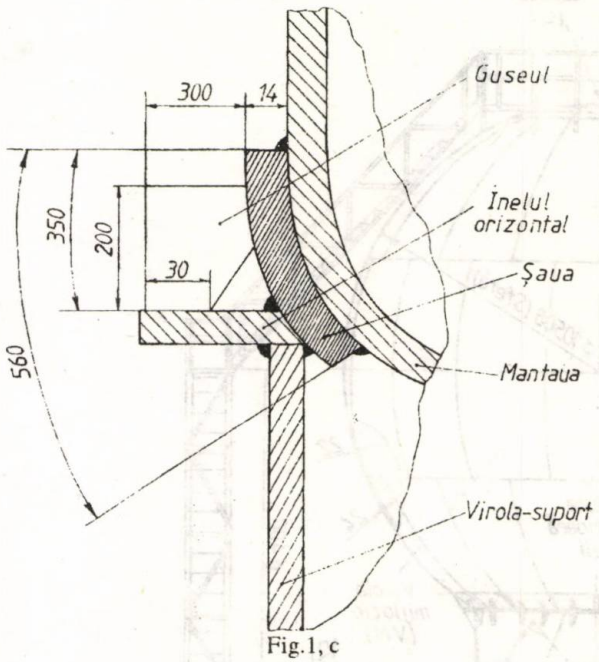



Fig.1, c

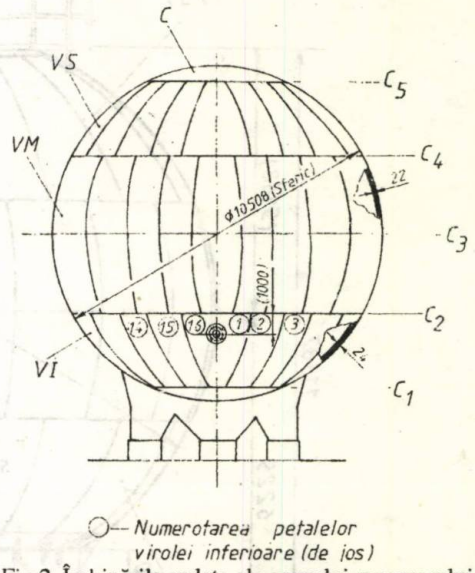



Fig.2. Îmbinările sudate ale corpului rezervorului

Analiza tehnico-experimentală a stărilor de solicitare, dezvoltate în peretele corpului rezervorului sferic, a avut în vedere, aşadar, zonele amintite - denumite, în mod convenţional, "zone critice" -, specifice manifestării efectelor concentratoare.

În ansamblul său, mantaua rezervorului reprezintă o structură de tipul unui înveliş de revoluţie sferic, cu perete subţire [4], caracterizat prin simplexul dimensional

$$\frac{2s}{D_m} = \frac{2 \cdot 22}{10\,486} = 4,19607 \cdot 10^{-3}\ , \qquad (1)$$

în care $s$ şi $D_m$ reprezintă grosimea nominală de perete a mantalei rezervorului ($s$=22 mm), respectiv diametrul mediu al mantalei sferice nominale ($D_m$ = 10 486 mm).

Prin urmare, evaluarea stărilor de eforturi, de deplasări, de tensiuni mecanice şi de deformaţii, induse prin presurizarea interioară şi, eventual, prin acţiunea greutăţii proprii, în zonele suficient de îndepărtate de regiunile în care se manifestă efectele concentratoare (regiunile adiacente conturului de rezemare şi cele învecinate racordurilor), se poate face, cu o precizie corespunzatoare practicii inginereşti, folosind aşa-zisa teorie de membrană.În zonele aferente discontinuităţilor geometrico-structurale- în vecinătatea conturului de rezemare, în speţă-, însă, analiza concentrarilor de tensiuni mecanice impune utilizarea teoriei cu momente a învelişurilor de revoluţie.

Ţinând seama de condiţiile concrete ale regimului rezervorului sferic (tabelul 1), evaluarea teoretico-experimentală a stărilor de solicitare, dezvoltate în secţiunile critice nominalizate ale rezervorului, a avut în vedere încercarea de presiune interioară hidraulică, deoarece temperatura standard normală ($t_n$ = 20°C) nu diferă semnificativ, de cea maxim admisibilă, în timp ce presiunea interioară (dezvoltată la nivelul polului superior al mantalei sferice) este superioară celei de calcul.

Deşi Cartea Recipientului impunea, înaintea definitivării prezentului studiu, o valoare a presiunii interioare de încercare hidraulică (presiunea manometrică, la nivelul polului superior al mantalei sferice) $P_{ph}$ = 0,75 MPa (7,5 bar), pentru efectuarea analizelor, experimentale şi teoretice, a fost adoptată valoarea $P_{ph}$ = 1,1MPa (11,0 bar). Această decizie s-a fundamentat pe urmatoarele considerente:

- drept consecinţă a existenţei abaterilor efective ale grosimii tablei, în raport cu valoarea nominală ($s$ = 22 mm) şi, de asemenea, ca urmare a unor procese de coroziune, măsurările ultrasonice[1] au relevat existenţa unei grosimi efective, minime, de perete a mantalei $s_{min}$=19,90 mm; în acest fel, diametrul mediu al mantalei sferice, corespunzatoare grosimii minime de perete, devine:

$$D_m = D_e - s_{min} = 10\,508 - 19,9 = 10\,488,1 \text{ mm};$$

- tensiunea normală nominală dezvoltată în peretele mantalei sferice, în punctul de grosime minimă

şi corespunzătoare presiunii de încercare hidraulică $p_{ph}$, este următoarea:

$$\sigma_{ph} = \frac{p_{ph} \cdot D_m}{4 s_{min}}; \quad (2)$$

- în conformitate cu prevederile prescripţiilor tehnice ISCIR C 4-90, nivelul tensiunii mecanice normale nominale, dezvoltate în peretele mantalei sferice la nivelul presiunii de încercare hidraulică, ţinând seama de coeficientul de rezistenţă al îmbinării sudate ($\varphi = 0,85$), este

$$\sigma_{ph} \leq 0,9 \varphi \sigma_c^{20}, \quad (3)$$

în care se are în vedere *nivelul minim garantat al limitei de curgere*, precizat prin certificatele de material incluse în Cartea Recipientului, respectiv $\sigma_c = 265,58$ N/mm$^2$;

- manifestarea diferitelor efecte concentratoare impune corectarea restricţiei (3); astfel, admiţând un coeficient (factor) teoretic de concentrare al tensiunilor mecanice $K_t = 1,40$, limitarea nivelului tensiunii mecanice normale maxime, dezvoltate în punctul de grosime minimă de perete, la nivelul presiunii de încercare hidraulică, conduce la inegalitatea:

$$K_t \sigma_{ph} \leq 0,9 \varphi \sigma_c^{20}; \quad (4)$$

- asociind restricţia (4) şi formula (2), la limită, se obţine valoarea maximă a presiunii de încercare hidraulică, respectiv:

$$p_{ph} = \frac{3,6 \varphi \sigma_c^{20} s_{min}}{K_t D'_m} = \frac{3,6 \cdot 0,85 \cdot 265,58 \cdot 19,90}{1,40 \cdot 1048,1} = 1,10 \text{ MPa}$$

Adoptând valoarea $p_{ph} = 1,1$ MPa (11 bar) - sensibil superioară nivelului $p_{ph} = 0,75$ MPa (7,5 bar) impus prin Cartea Recipientului -, analizele teoretice şi experimentale au fost în măsură să redea întreaga disponibilitate de capacitate portantă a rezervorului sferic.

**Analiza experimentală**

*Planul şi programul de tensometrare*

Analiza experimentală a stărilor de solicitare - bazată pe metoda tensometriei electrice restrictive - a avut în vedere următoarele zone caracteristice (fig.1 şi 2):

- regiunea adiacentă îmbinării sudate dintre petalele 1 şi 16 ale virolei inferioare (îmbinare sudată carotată şi "remediată" prin "plantarea" unui racord *Dn* 200 blindat), cuprinsă între conturul de joncţiune al virolelor inferioară şi mijlocie şi sudura superioară a şeii de consolidare;
- zona învecinată racordului *Dn* 200 blindat;
- regiunea adiacentă zonei de rezemare a rezervorului.

Planul de tensometrare este prezentat în figura 3a şi 3b, gestiunea corespunzatoare acestuia fiind sintetizată în tabelul 2. În total, au fost utilizate 101 traductoare electrotensometrice rezistive (prescurtare TTR), grupate în 39 de puncte de măsurare, aplicate pe suprafaţa exterioară a mantalei rezervorului sferic, după cum urmează:

- în lungul sudurii dintre petalele 1 şi 16→7 puncte triple (rozete tensometrice) şi 10 puncte duble, însumând 41 de TTR, respectiv 17 TTR poziţionate în lungul meridianului, 17 TTR poziţionate în direcţii inelare şi, în sfârşit, 7 TTR dispuse bisectorial (la 45° faţă de direcţiile anterioare); localizarea traductoarelor rezultată din figura 3a, cele 7 rozete tensometrice aflându-se în vecinătatea nodului de sudură aferent joncţiunii dintre virolele inferioară şi mijlocie (3 rozete), pe conturul inelului de consolidare al racordului *Dn* 200 blindat (2 rozete) şi pe ambele părţi laterale ale şeii inelului de rezemare (2 rozete); două dintre punctele duble de măsurare (punctele nr.19 şi 20) s-au aflat în zona decupajului şeii de consolidare;
- în lungul sudurilor dintre petalele 15 şi 16, respectiv 1 şi 2 (suduri dispuse echidistant şi simetric faţă de sudura carotată) → câte 2 puncte triple (rozete tensometrice), amplasate pe ambele părţi laterale ale

şeii inelului de rezemare şi câte 2 puncte duble, situate în zonele decupajelor şeii de consolidare, respectiv câte 4 TTR orientate în lungul meridianului, câte 4 TTR poziţionate în direcţiile inelare şi, în sfârşit, câte 2 TTR dispuse bisectorial; localizarea traductoarelor rezultă din figura 3a, rozetele tensometrice aflându-se în apropierea colţurilor decupajului şeii de consolidare, iar punctele duble "intrând" în zonele decupajului respectiv;

- în lungul sudurii dintre petalele 7-8 (aproximativ diametral opusă sudurii carotate), petala 8 reprezentând cea mai mică grosime de perete (22,9mm) măsurată ultrasonic → 2 puncte triple (rozete tensometrice), amplasate în apropierea colţurilor decupajului şeii de consolidare şi 2 puncte duble, poziţionate în interiorul decupajului respectiv; localizarea traductoarelor (4 + 4 + 2) rezultă din figura 3b;

- pe controlul inelului de consolidare al racordului *Dn* 200 blindat, pe direcţia inelară (perpendiculară pe direcţia sudurii carotate)→ 2 puncte triple (rozete tensometrice), cu nr.6 şi 7, conform figurii 3a;

- de-a lungul sudurii inelare superioare a şeii de consolidare, de o singură parte a sudurilor meridiane nominalizate anterior (dintre petalele 15 şi 16, 16 şi 1,1 şi 2, respectiv 7 şi 8)→ câte două puncte triple (rozete tensometrice) pentru fiecare petală, localizarea traductoarelor rezultând din figurile 3a şi 3b.

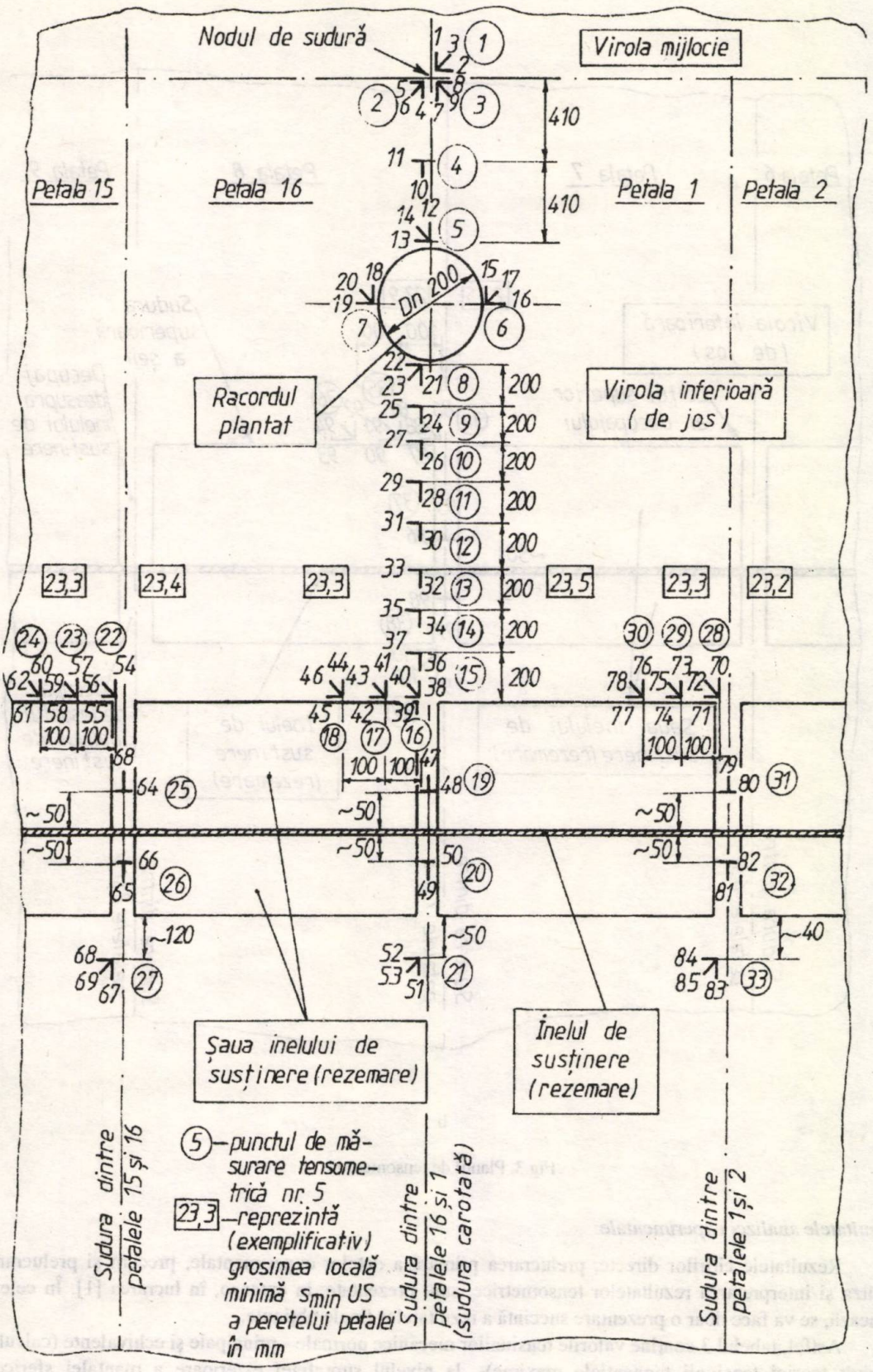
Presurizarea interioară hidraulică s-a efectuat în condiţiile temperaturii standard normale ($t_n = +20^{\circ}C$), deci la rece, asigurându-se respectarea instrucţiunilor de instalaţie şi a prescripţiilor tehnice ISCIR în vigoare. Regimurile de presurizare programată au corespuns următoarelor faze şi cicluri:

- faza 1 → umplerea cu apă a rezervorului (0 bar la manometrul superior);
- faza 2 → încercarea de presiune hidraulică, caracterizată prin următoarele cicluri:
- ciclul I, corespunzător presurizării interioare în trepte; treptele manometrice (la manometrul superior) de presiune, în bar, au fost de 0→2→4→6→8→11;
- ciclul II, corespunzător depresurizării interioare în trepte; treptele manometrice (la manometrul superior) de presiune, în bar, au fost de 11→8→6→4→2→0;
-ciclul III, corespunzător presurizării şi depresurizării interioare directe; treptele manometrice (la manometrul superior) de presiune, în bar, au fost 0→11→0;
- faza 3→golirea de apă a rezervorului.

**Tabelul 2**

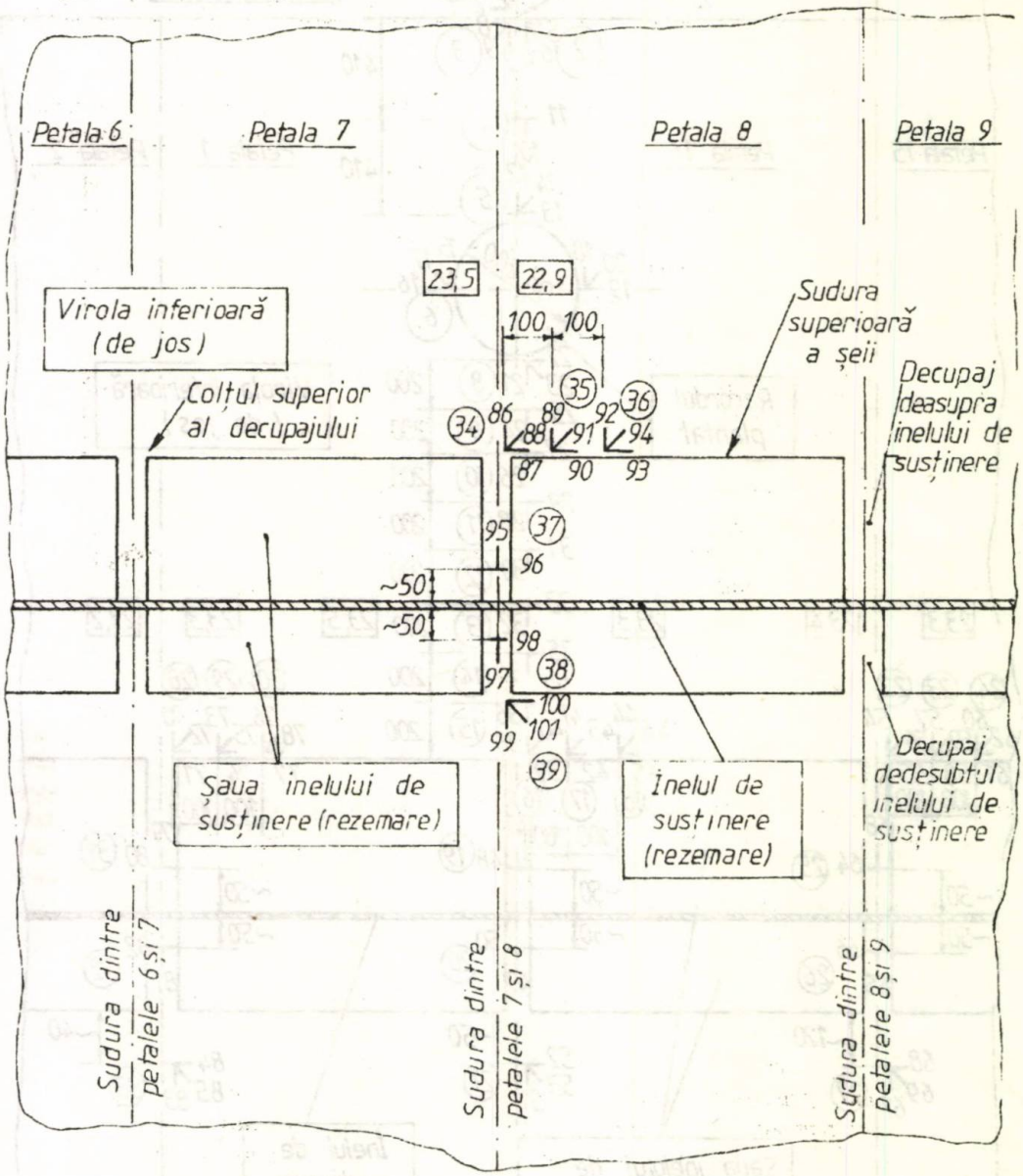
GESTIUNEA PLANULUI DE TENSOMETRARE

| Direcţia de măsurare | | | Meridiană (1, *x*, *m*) | Inelară (2, *y*, *t*) | Bisectorială (*e*, $45^0$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Simbolul grupului TTR | | |  |  |  |
| TTR nr. | | | 1, 4, 7, 10, 12, 15, 18, 21, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 41, 44, 47, 49, 51, 54, 57, 60, 63, 65, 67, 70, 73, 76, 79, 81, 83, 86, 89, 92, 95, 97, 99 | 2, 5, 8, 11, 13,16, 19, 22, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 42, 45, 48, 50, 52 ,55, 58, 61, 64, 66, 68, 71, 74, 77, 80, 82, 84, 87, 90, 93, 96, 98, 100 | 3, 6, 9, 14, 17, 20, 23, 40, 43, 46, 53, 56, 59, 62, 69, 72, 75, 78, 85, 88, 91, 94, 101 |
| Punctul de măsurare TTR | ①, ②, ③, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧, ⑯, ⑰, ⑱, ㉑ ..... ㉔, ㉗ ..... ㉚, ㉝ ..... ㊱, ㊴ | ④, ⑨ ..... ⑮, ⑲, ⑳, ㉕, ㉖, ㉛, ㉜, ㉞, ㉟ | | | |
| Numărul de (puncte) TTR | (23) | (16) | 39 | 39 | 23 |
| Numărul total de (puncte) TTR | (39) | | 101 | | |




a

Fig.3. Planul de tensometrare.




b

Fig.3. Planul de tensometrare

*Rezultatele analizei experimentale*

Rezultatele citirilor directe, prelucrarea primară a datelor experimentale, precum şi prelucrarea, analiza şi interpretarea rezultatelor tensometrice, sunt prezentate, in extenso, în lucrarea [1]. În cele ce urmează, se va face doar o prezentare succintă a rezultatelor finale obținute.

Astfel, tabelul 3 conține valorile tensiunilor mecanice normale - principale și echivalente (calculate potrivit teoriei tensiunii tangențiale maxime)-, la nivelul suprafeței exterioare a mantalei sferice a rezervorului, pentru cele 39 de puncte de măsurare precizate anterior, corespunzătoare presurizării interioare hidraulice la nivelul $p = p_{ph} = 1{,}1$ MPa (presiune manometrică, măsurată la nivelul polului superior al mantalei sferice a rezervorului); valorile înscrise în tabelul 3 reprezintă mediile (aritmetice) corespunzatoare celor trei trepte de presurizare la 11 bar, aferente celor trei cicluri ale încercării de presiune hidraulică.

**Tabelul 3**

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN METODA TENSOMETRIEI ELECTRICE REZISTIVE, CORESPUNZATOARE TREPTEI DE PRESURIZARE MANOMETRICĂ $p$ = 1,1 MPa (N/mm$^2$)

| Numărul punctului de măsurare | Tensiunea mecanică normală meridiană, $\sigma_m$, în N/mm$^2$ | Tensiunea mecanică normală inelară, $\sigma_t$, în N/mm$^2$ | Tensiunea mecanică normală echivalentă, $\sigma_{ech}$, în N/mm$^2$ | Coeficientul (factorul) de concentrare al tensiunii mecanice, $k_\sigma = \sigma_{ech}/(pD_m/4s)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | - | - | 96,41 | 0,786 |
| 2 | - | - | 80,42 | 0,650 |
| 3 | - | - | 76,89 | 0,626 |
| 4 | 102,08 | 89,42 | 102,08 | 0,832 |
| 5 | - | - | 146,69 | 1,185 |
| 6 | - | - | 167,96 | 1,369 |
| 7 | - | - | 195,75 | 1,581 |
| 8 | - | - | 129,89 | 1,049 |
| 9 | 93,58 | 94,92 | 94,92 | 0,767 |
| 10 | 90,88 | 87,12 | 90,88 | 0,734 |
| 11 | 121,31 | 105,69 | 121,31 | 0,980 |
| 12 | 122,58 | 106,42 | 122,58 | 0,990 |
| 13 | 114,04 | 109,46 | 114,04 | 0,921 |
| 14 | 105,15 | 100,85 | 105,15 | 0,850 |
| 15 | 116,69 | 111,31 | 116,69 | 0,943 |
| 16 | - | - | 169,17 | 1,367 |
| 17 | - | - | 136,71 | 1,104 |
| 18 | - | - | 182,96 | 1,478 |
| 19 | 48,81 | 57,69 | 57,69 | 0,466 |
| 20 | 57,19 | 58,81 | 58,81 | 0,475 |
| 21 | - | - | 137,77 | 1,113 |
| 22 | - | - | 210,15 | 1,698 |
| 23 | - | - | 191,86 | 1,550 |
| 24 | - | - | 185,22 | 1,496 |
| 25 | 50,69 | 66,31 | 66,31 | 0,536 |
| 26 | 73,38 | 108,12 | 108,12 | 0,873 |
| 27 | - | - | 144,20 | 1,165 |
| 28 | - | - | 212,94 | 1,720 |
| 29 | - | - | 158,39 | 1,280 |
| 30 | - | - | 160,49 | 1,297 |
| 31 | 64,00 | 64,00 | 64,00 | 0,517 |
| 32 | 65,65 | 64,85 | 65,65 | 0,530 |
| 33 | - | - | 129,52 | 1,046 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| 34 | - | - | 166,47 | 1,322 |
| 35 | - | - | 172,65 | 1,371 |
| 36 | - | - | 143,93 | 1,143 |
| 37 | 48,62 | 66,38 | 66,38 | 0,527 |
| 38 | 66,08 | 81,42 | 81,42 | 0,647 |
| 39 | - | - | 100,48 | 0,798 |

În tabelul 3 sunt prezentate, de asemenea, şi valorile coeficientului (factorului) de concentrare al tensiunii mecanice, corespunzatoare punctelor de măsurare considerate. Coeficientul (factorul) de concentrare al tensiunii mecanice, $K_\sigma$, se defineşte ca fiind raportul dintre valoarea efectivă a tensiunii mecanice normale echivalente (evaluate experimental), $\sigma_{ech}$, în punctul considerat şi valoarea tensiunii mecanice normale nominale

$$\sigma_{nom} = \frac{pD_m}{4s}, \tag{5}$$

aferente punctului respectiv; prin urmare,

$$k_\sigma = \frac{\sigma_{ech}}{\sigma_{nom}} \tag{6}$$

Examinând datele din tabelul 3, cu privire la zonele critice investigate se pot emite următoarele aprecieri:

a) pentru sudura carotată:

- starea nominală de solicitare este depăşită, mai mult sau mai puţin sensibil, în punctele de măsurare tensometrică (prescurtate PMT) nr.5, 8, 16 şi 21, ceea ce nu surprinde, date fiind efectele locale ale unor discontinuităţi (PMT nr.5 şi 8→ joncţiunea "manta-ştuţ"; PMT nr. 16 şi 21→ sudurile inelare dintre şaua de consolidare şi virola inferioară a mantalei);
- în zona de "sub şa", delimitată prin sudurile inelare superioară şi inferioară ale şeii aferente sistemului de rezemare, respectiv în PMT nr.19 şi 20, starea de solicitare în sudura meridiană carotată (sudură care "parcurge" decupajul îngust practicat în şaua de consolidare) este de-a dreptul confortabilă, nivelul tensiunii normale echivalente nereprezentând nici 50% din tensiunea mecanică normală nominală;
- solicitarea nodului de sudură, aflat la extremitatea superioară a sudurii meridiane carotate (PMT nr.1,2 şi 3), se menţine în domeniul său banal ($K_\sigma < 1{,}00$);
- starea de solicitare cu intensitate maximă (la nivelul aceleaşi suduri meridiane carotate) corespunde PMT nr.16, poziţionat în colţul superior al decupajului şeii; în acest punct, tensiunea normală echivalentă depăşeşte cu aproximativ 37% nivelul tensiunii mecanice normale nominale ($K_\sigma = 1{,}367$); cauza o constituie, evident, discontinuitatea structurală existentă la nivelul joncţiunii sudate "şa-manta", precum şi efectul "de colţ" al decupajului şeii;
- în ansamblu, de-a lungul sudurii meridiane carotate, stările de solicitare se prezintă favorabil, în nici unul dintre punctele de măsurare considerate (la nivelul suprafeţei exterioare a mantalei) neatingându-se starea limită de curgere;

b) pentru sistemul inelar de rezemare:

- stările de solicitare, dezvoltate în sudurile meridiane dintre petalele virolei inferioare (petalele 1 şi 2, 7 şi 8, 15 şi 16, respectiv 16 şi 1), în zonele de "sub şa", respectiv în zonele în care sudurile nominalizate "parcurg" decupajele înguste practicate în şaua de consolidare (PMT nr. 31 şi 32, 37 şi 38, 25 şi 26, respectiv 19 şi 20), sunt considerabile din punct de vedere cantitativ, tensiunile normale echivalente nedepăşind nivelurile tensiunii mecanice normale nominale ($K_\sigma < 1{,}00$);
- stările de solicitare, dezvoltate în sudurile meridiane dintre petalele 1 şi 2, respectiv 15 şi 16, la nivelul sudurii inelare superioare a şeii de consolidare, respectiv în colţurile superioare ale decupajelor şeii

(PMT nr.28, respectiv 22), sunt sensibil mai intense decât stările de solicitare dezvoltate în punctele omoloage, corespunzătoare petalelor 7 și 8, respectiv 1 și 16 (PMT nr. 34, respectiv 16); de altfel, cele mai solicitate puncte (măsurate), sunt cele cu nr.28 și 22, pentru care tensiunile normale echivalente au valorile $\sigma_{ech}(28) = 212,94$ N/mm$^2$, respectiv $\sigma_{ech}$ (22) = 210,15 N/mm$^2$, factorii de concentrare ai tensiunilor fiind $K_\sigma(28) = 1,720$, respectiv $K_\sigma(22) = 1,698$; cu toate acestea, în nici unul dintre punctele nominalizate, nu se atinge starea limită de curgere, dacă se acceptă drept nivel minim al limitei convenționale (tehnice) de curgere ca fiind cel garantat în certificatele de material;

- de-a lungul sudurii inelare superioare a șeii de consolidare, tensiunile normale echivalente s-au dovedit, în toate punctele de măsurare, superioare tensiunilor mecanice normale nominale; evaluând, pentru PMT amplasate în această zonă (PMT nr.16, 17, 18, 22, 23, 24, 28, 29, 30, 34, 35 și 36), nivelul tensiunii normale echivalente medii (prin eliminarea valorilor experimentale extreme), se obține valoarea $\sigma_{ech,\,med} = 174,13$ N/mm$^2$, respectiv un coeficient mediu de concentrare a tensiunii mecanice $K_{\sigma,med} = 1,40$;

- în ansamblu, în zona de rezemare a rezervorului sferic (la nivelul suprafeței exterioare a mantalei), stările de solicitare se prezintă favorabil, în nici unul dintre punctele de măsurare considerate, tensiunile normale echivalente, evaluate experimental, nedepășind nivelul minim garantat (în certificatele de material) al limitei de curgere; acceptând posibilitatea existenței unor erori de măsurare, inerente în cazul tensometriei electrice rezistive, indiferent de ipotezele admise, este exclus ca nivelul tensiunii normale ecivalente - evaluat prin transformarea deformațîlor specifice în tensiuni mecanice, prin intermediul legii generalizate a lui Hooke - , să atingă limita de referință egală cu dublul limitei de curgere [3]; prin urmare, chiar dacă există puncte în care, corespunzator presurizării interioare $p = p_{ph} = 1,1$ MPa, se atinge - local - starea de limită de curgere, deformațiile plastice se înregistrează numai în timpul primului ciclu de presurizare-depresurizare, după care materialul pus în operă este solicitat exclusiv în domeniul elastic; variațiile tensiunilor mecanice evaluate experimental, corespunzător celor trei cicluri ale încercării de presiune hidraulică, arată că există posibilitatea să se fi atins starea de limită de curgere - pentru treapta $p = p_{ph} = 1,1$ MPa aferentă ciclului I -, în PMT nr. 22 și 28;

c) pentru racordul *Dn* 200 blindat:

- pe conturul exterior al inelului de consolidare aferent racordului *Dn* 200 blindat, care este intersectat diametral (pe direcția meridiană) de către sudura carotată, stările de solicitare sunt mai intense sau sensibil mai intense, comparativ cu starea niminală de solicitare;

- cele mai solicitate PMT sunt cele amplasate pe direcția inelară, perpendiculară pe sudura meridiană carotată, respectiv PMT nr. 6 și 7; în aceste puncte, s-au obținut tensiunile normale echivalente $\sigma_{ech}(6) = 167,96$ N/mm$^2$ și $\sigma_{ech}(7) = 195,75$ N/mm$^2$, respectiv coeficienții de concentrare ai tensiunilor $K_\sigma$ (6) = 1,369 și $K_\sigma$ (7) = 1,581;

- PMT nr.7 este cel de-al treilea punct "fierbinte" - din punctul de vedere al solicitării mecanice -, după PMT nr. 28 și 22; și în acest caz, tensiunea normală echivalentă, evaluată experimental, nu a depășit nivelul minim garantat (în certificatele de material) al limitei de curgere; cum s-a precizat anterior (v. pct. b), chiar dacă s-a atins, local, starea de limită de curgere - corespunzătoare presurizării interioare $p = p_{ph} = 1,1$ MPa -, ceea ce este posibil, dacă se au în vedere variațiile tensiunilor mecanice evaluate experimental (de-a lungul celor trei cicluri ale încercării de presiune hidraulică), deformațiile plastice s-au dezvoltat numai în timpul primului ciclu de presurizare-depresurizare, după care materialul pus în operă a fost solicitat exclusiv în domeniul elastic.

* Continuarea articolului în Revista de Chimie , 46, nr. 1, 1995.

**Compuşi chinometanici II**

Existenţa derivaţilor naturali ai sistemelor chinometanice sub forma derivaţilor QM propriu-zişi sau a derivaţilor AQM constituie cele două situaţii limită (în sensul de situaţii care definesc limitele între care subiectul în cauză are sens logic). În natură însă există un număr cu mult mai mare de compuşi, care pot deveni cu multă uşurinţă derivaţi QM propriu-zişi. O asemenea categorie de compuşi am definit-o ca fiind compuşii kriptochinometanici (KQM). Abundenţă extremă a acestor compuşi exprimă pe de o parte potenţialul lor informaţional intrinsec, deosebit de mare datorită căruia ei pot juca un rol metabolic deosebit, iar pe de altă parte capacitatea sistemelor vii de a exploata niveluri foarte ridicate de reactivitate pe care să le poată promova cu probabilităţi ridicate (derivate din abundenţa formelor KQM). Cele mai frecvente modalităţi de conversie KQM → QM sunt în ordinea abundenţei lor: izomerizarea (de obicei prin migraţie prototropă) şi deshidratarea. Adoptarea unui asemenea criteriu chimic de prezentare sistematică a compuşilor KQM este desigur utilă însă ea ar trebui amendată prin practicarea paralelă şi a criteriului clasei structurale a compuşilor, căci mecanismele de reacţie în sine nu pot spune foarte mult dacă ele nu se referă în mod concret şi sistematic la diferitele tipuri de structuri în care ele se desfăşoară. Totuşi un asemenea fel de a proceda nu ar putea fi complet (desigur în mare) decât din punct de vedere strict al chimiei organice, fapt care în situaţia dată nu poate fi mulţumitor, deoarece valoarea unei asemenea discuţii o constituie tocmai reflectarea problemelor de sinteză organică în economia structurală a biosistemelor. Din aceste considerente în cele ce urmează se va încerca practicarea şi a unui alt criteriu: criteriul poziţiei taxonomice a biosistemelor în care pot avea loc respectivele procese. Acestuia, în limita posibilului, urmează să i se adauge şi unele elemente de taxonomie biochimică şi biochimie evolutivă. Din această perspectivă este mai util uneori ca prezentarea să fie făcută ţinând cont în primul rând tocmai de unităţile taxonomice. Pe această cale va putea să se înţeleagă ceea ce taxonii admit ca prioritar şi ceea ce realizează ca accesoriu. În spiritul unui asemenea punct de vedere sunt prezentaţi câţiva compuşi *p*-KQM în figura 1.

Compuşii prezentaţi în figura 1 sunt următorii: (I)-humulona; (II)-comulona; (III)-adhumulona şi (IV)-xantohumol, toţi sintetizaţi în acelaşi texon-hameiul (Humulus lupus). Caracteristicile structurale ale tuturor acestor compuşi pot fi sintetizate în următoarele 3 direcţii:

*a*) toţi aceşti compuşi sunt derivaţi ai

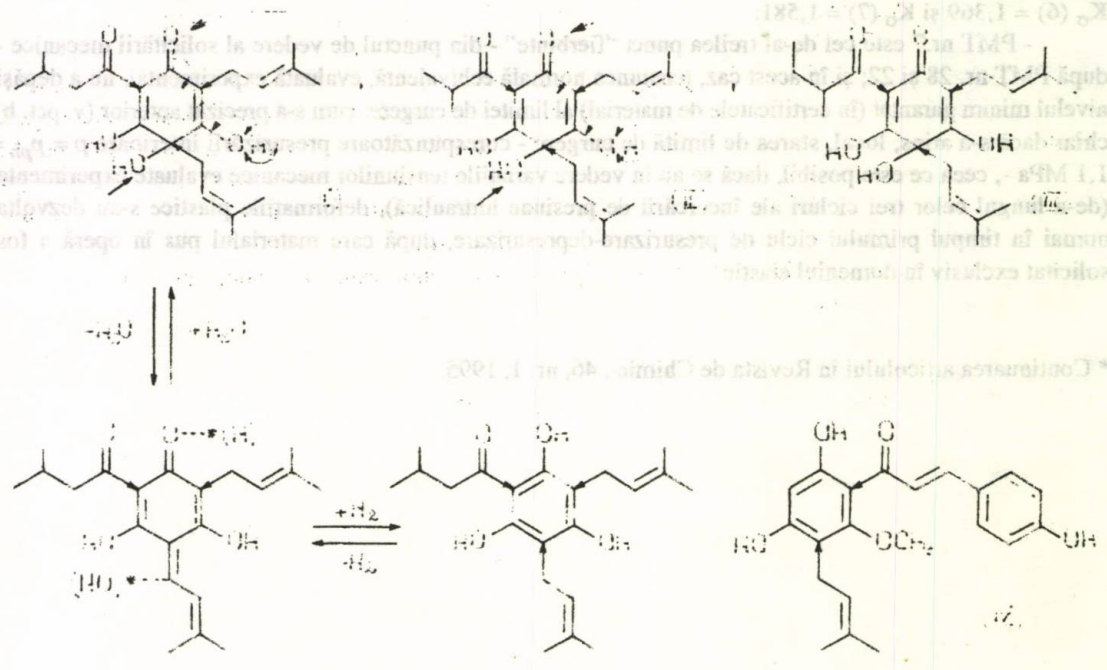


Fig. 1

fluoroglucinei fapt derivat în concepţia noastră din originea lor acilonică.

*b*) toţi aceşti compuşi sunt derivaţi mono- sau di- izoprenici (izoprenul alchilând nucleul $C_6$ printr-un proces formal de adiţie 1,4 cu fixarea poziţiei 1, adică extremitatea neramificată, la nucleu);

*c*) toţi aceşti compuşi sunt, în mod formal, produşii unor procese de acilare în care agenţii acilanţi provin în primele trei cazuri din oxidarea izoprenilor hidrogenaţi, iar în ultimul caz agentul acilant ar proveni de la acidul *p*-hidroxi-cinamic. Desigur este posibilă şi presupunerea oxidării acestor radicali după ce ei ar fi alchilat nucleele fluoroglucinice, dar acest punct de vedere nu ar putea explica faptul că în cazul compusului (II) agentul acilant este derivat al *i*-butanului şi nu al *i*-pentanului după cum nici alte particularităţi structurale nu ar putea să le justifice. În privinţa compuşilor *p*-KQM prezentaţi două sunt problemele de fond: *a*) calea sintezei acestor compuşi; *b*) procesul chimic ( de mare simplitate) prin care aceşti compuşi devin rapid autentice sisteme *p*QM. În privinţa primului aspect (acela al posibilei sinteze a acestor compuşi) se va proceda în mod diferenţiat pentru compuşii (I), (II) şi (III) pe de o parte şi compusul (IV) pe de altă parte, cu menţiunea că diferenţele nu sunt întotdeauna foarte mari. Astfel pentru prima grupă, a avut loc mai întâi sinteza nucleului $C_6H_3(OH)_3$ care apoi a suportat o izomerizare ceto enolică, însă cu un caracter ceva mai particular (fiind vorba despre o izomerizare transanulară), în urma căreia s-a constituit sistemul chinoidian. Au urmat apoi procesele alchilante şi acilante. Aşa cum se observă cu uşurinţă în partea stângă a formulelor au avut loc acilările, în timp ce în partea dreaptă (şi jos) s-au produs alchilările (adică izoprenilările, compusul fiind prin urmare o fosilă biochimică de contact între metabolismul fluoroglucinei şi al izoprenului). În fine (dar prin această formulare nu afirmăm că ne-am afla în faţa ultimului proces) procesul de cea mai mare importanţă pentru structura KQM a fost oxidarea prin care s-a format grupa -OH din poziţia para faţă de gruparea CO. Prin apariţia acestei grupe compuşii devin chinoli. Pentru conversia lor în derivaţi *p*QM nu mai este necesară decât o banală reacţie de deshidratare a cărei desfăşurare nu poate avea decât un singur şi obligatoriu curs la al cărei sfârşit se aşteaptă formarea derivatului *p*QM. Gruparea -OH nu se va putea elimina decât cu atomul de hidrogen de la atomul de carbon exociclic (izoprenic). În acest fel apare una din cele mai curioase structuri *p*QM structura *p*-benzo-chinon-izoprenică. În privinţa sintezei compusului(IV) sintezei fluoroglucinei îi urmează (într-o ordine pe care nu avem pretenţia de a o stabili): o metilare la grupă OH urmată de o izo prenilare clasică la atomul de carbon din poziţia orto şi o acilare în cealaltă poziţie orto cu acidul *p*-hidroxi-cinamic (sau cu unul dintre intermediarii săi reactivi). Asupra ordinii produceriii acestor fenomene poate vom reveni ceva mai târziu. Exceptând procesul menţionat de formare a structurii para-chino-izoprenice (şi care demonstrează trecerea prin etapa chinolică) se

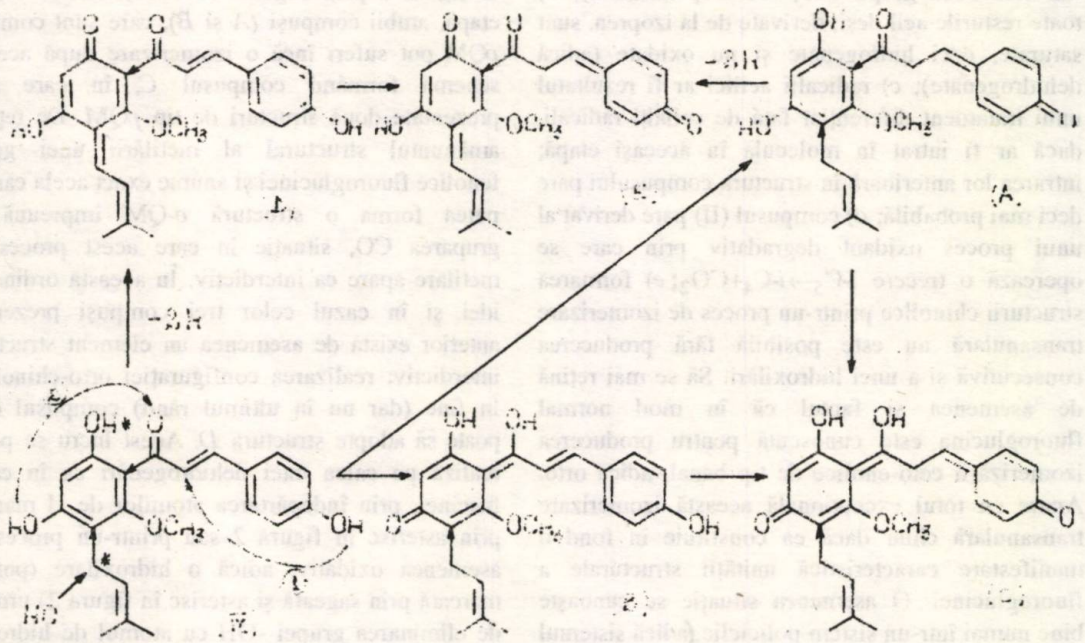


Fig. 2

ridică de asemenea problema trecerii de la structura de tip *p*-QM la cea de tip para-hidroxi-alchilică. O asemenea situație este posibilă printr-un proces de hidrogenare de tip fuscină-dehidrofuscină. Un asemenea proces ar conduce la apariția unui compus de tipul compusului (IV). De asemenea adiția la compusul para-chino-izoprenic a unei molecule de apă cu repartizarea atomului de H și a grupei -OH în pozițiile marcate prin asteriscuri, va fi de natură să mențină compusul într-o formă benzoidă, prin urmare stabilă. În privința conversiei structurale a xanthumolului, compusul (IV), în sensul formării unor structuri *p*QM în figura 2 sunt prezentate câteva procese.

Înainte însă de a trece la examinarea posibilităților de reacție ilustrate de figura 2 este potrivit să se răspundă unei întrebări care ar putea surveni în mod logic (cel puțin aparent) dacă se va examina structura primilor trei compuși. Este vorba în speță de structurile acilice menționate mai mult în treacăt. Acestea dovedesc, așa considerăm noi, existența formării compușilor în circumstanțe metabolice oxidative. Oxidarea poate să fi fost practicată asupra structurilor izoprenice și să fi urmat un proces acilant, după cum este de asemenea posibil să fi avut loc un proces de alchilare căruia să-i fi urmat etapa oxidativă. Această ultimă posibilitate ridică unele probleme ceva mai delicate sau altfel spus presupune o complicare a mecanismului de dirijare și control a sintezei. În principiu aceste dificultăți îmbracă forma următoarelor obiecții: *a*) compusul (III) presupune o arilare absolut necaracteristică (una din cele două grupe $CH_3$ ale izopentanului); *b*) toate resturile acil deși, derivate de la izopren, sunt saturate, deci hidrogenate și nu oxidate (adică dehidrogenate); *c*) radicalii acilici ar fi rezultatul unui tratament diferențiat față de ceilalți radicali, dacă ar fi intrat în moleculă în aceeași etapă; intrarea lor anterioară în structura compusului pare deci mai probabilă; *d*) compusul (II) pare derivat al unui proces oxidant degradativ prin care se operează o trecere $i\text{-}C_5 \rightarrow i\text{-}C_4 + CO_2$; *e*) formarea structurii chinolice printr-un proces de izomerizare transanulară nu este posibilă fără producerea consecutivă și a unei hidroxilări. Să se mai rețină de asemenea și faptul că în mod normal fluoroglucina este cunoscută pentru producerea izomerizării ceto-enolice de tip banal, adică orto. Apare cu totul excepțională această izomerizare transanulară chiar dacă ea constituie în fond o manifestare caracteristică unității structurale a fluoroglucinei. O asemenea situație se cunoaște bine numai într-un sistem policiclic, (adică sistemul antracenic) în cazul antronă ⇔ antronol și chiar oxantronă ⇔ antrahidrochinonă. În această perspectivă s-ar putea presupune că: *a*) după izomerizare se produc succesiv alchilarea (izoprenilarea) și apoi oxidarea cu înlocuirea atomului de H prin grupa -OH; *b*) are loc hidroxilarea urmată de izomerizare și în final se produce izoprenilarea. În oricare dintre aceste situații finalul este formarea chinolului. Cu toate acestea rămâne în continuare deschisă problema posibilității de formare a unei structuri *p*QM cu participarea grupelor CO și OH aflate în poziția para. Se pare că această posibilitate este refuzată de biosistem, care inițiază cu prioritate (printr-un autentic act opțional) formarea chinolului. În acest fel biosistemul își exprimă ferm preferința în favoarea uneia din cele două variante de structură *p*QM (*p*- alchil-fenol sau acil-fenol). Să se rețină faptul că în această situație varianta respinsă este una care amintește foarte mult procesul natural al izomerizării în mediu alcalin al aldehidei salicilice [1] (problema similară pentru izomerul para în mod foarte curios nefiind considerată în respectivul context). Revenind la procesele rezultate în figura 2, este necesar să se aibă în vedere faptul că prin considerarea acestor posibilități de reacție se relevă marea capacitate a acestor structuri (*p*KQM) de a interacționa cu mediul de reacție prin procese de izomerizare (și nu numai). Reținând pentru început numai posibilitatea izomerizării prin migrație prototropă este posibilă într-o primă etapă, formarea compușilor *A*(printr-un proces marcat în figura 2 prin săgeată curbă 1) sau *B*(printr-un proces marcat în figura 2 prin săgeată curbă 2). Într-o a doua etapă, ambii compuși (*A* și *B*), care sunt compuși *p*QM pot suferi încă o izomerizare după aceeași schemă formând compusul *C*, în care sunt prezentate două structuri de tip *p*QM. De reținut amănuntul structural al metilării unei grupe fenolice fluoroglucinei și anume exact acela care ar putea forma o structură *o*-QM împreună cu gruparea CO, situație în care acest proces de metilare apare ca interdictiv. În această ordine de idei și în cazul celor trei compuși prezentați anterior există de asemenea un element structural interdictiv; realizarea configurației orto-chinolice. În fine (dar nu în ultimul rând) compusul (IV) poate să adopte structura *D*. Acest lucru se poate realiza pe calea unei dehidrogenări ca în cazul fuscinei, prin îndepărtarea atomilor de H marcați prin asterisc în figura 2 sau printr-un proces de asemenea oxidativ, adică o hidroxilare (poziția marcată prin sageată și asterisc în figura 2) urmată de eliminarea grupei -OH cu atomul de hidrogen din cealaltă poziție marcată prin asterisc în figura 2.

Acest ultim mecanism aminteşte cazul formării antracenului prin intermediul structurilor *p*-chino-spiranice şi nu poate fi exclus dat fiind precedentul. Nu este nimic improbabil în cazul trecerii compusului (IV) la structura *D* dacă se au în vedere compuşii (I),(II) şi (III), care sunt formaţi, ca şi compusul (IV), în cadrul metabolismului aceluiaşi taxon *Humulus lupus* (hameiul). Nici izomerizarea transanulară şi hidroxilarea atomului de carbon purtător al radicalului izoprenic nu poate fi exclusă ca mecanism al formării compusului *D*. Şi în fine, trecerea compusului *D* în forma izomeră *E* nu poate fi nici ea exclusă aşa după cum nici formarea compusului *E* din compusul *A* nu poate fi scoasă din discuţie cu menţinerea tuturor consideraţiilor făcute la trecerea de la compusul (IV) la forma sa dehidrogenantă *D*. Aceste numeroase posibilităţi de reacţie sunt de natură să ilustreze marele potenţial de reacţie şi totodată potenţialul informaţional intrinsec ridicat al acestor compuşi, ca şi nivelul ridicat al reactivităţii acestor compuşi. Acest ultim aspect însă ridică şi problema (nu foarte simplă) *a* finalităţii metabolice a acestor compuşi, căci presupunerea formării lor întâmplătoare sau eronate este departe de a se putea pune cu seriozitate. Formarea structurii chinolice în afara faptului că impune un curs al sintezei mult prea elaborat spre a fi întâmplător, mai are şi antecedentul de a fi un proces repetat părând a fi etapă caracteristică trecerii spre forma *p*QM-ică. Ceva mai mult în cazul acestor compuşi sunt cunoscute chiar şi "greşeli" în raport cu direcţia chinolică de sinteză. Astfel, în frunzele de *Aeonium lindleyi* sunt sintetizate lupulona şi colupulona, care diferă de humulonă şi respectiv de cohumulonă prin două elemente structurale: unul reversibil, altul ireversibil. Elementul reversibil este reprezentat de poziţia unui atom de H, care printr-un proces teoretic de migrare prototropă ar conduce la formarea derivaţilor respectivi (lupulonă şi colupulonă). Procesul ireversibil este reprezentat de plasarea unei a doua grupe izoprenice în locul grupei -OH chinolice (săgeata mică din figura 1). Este foarte posibil ca după izomerizarea ceto-enolică (fie ea transanulară, fie ea de tip clasic, orto în cazul de faţă) să se fi produs alchilarea care însă din eroare nu a mai aşteptat oxidarea hidroxilantă, ci a continuat cu grefarea şi a celui de al doilea radical izoprenic, închizând în acest fel definitiv drumul sintezei spre structura chinolică adică spre structura *p*KQM. Se poate afirma că intenţionat sau nu aceşti compuşi sunt de fapt adevărate structuri AQM. În orice caz existenţa acestor compuşi pare să confirme succesiunea presupusă de noi pentru sinteza acestor derivaţi, şi anume: *1*) izomerizare prototropă transanulară; *2*) alchilare în poziţie chinonică (incluzând şi varianta "erorii" de alchilare excesivă); *3*) oxidare hidroxilantă. În concluzie, în afara celor arătate anterior, se conturează ca inevitabilă concluzia că aceşti compuşi, adevărate structuri *p*KQM-ice, sunt fosile de contact între liniile metabolice ale fluoroglucinei (metabolism acetilic) şi ale izoprenului (în acest ultim caz intervenind şi o linie oxidativă foarte energică manifestată prin formarea unor grupe acil, uneori provenind chiar dintr-un proces degradativ de oxidare), Întreaga cale metabolică este în mod clar oxidativă ea manifestându-se atât în afara nucleului (formarea grupelor acil) cât şi în interiorul nucleului (hidroxilarea chinolică). Nici compusul (IV) nu poate fi calificat altfel decât o fosilă biochimică de acelaşi tip. Diferenţa de fond o constituie faptul că în cazul acestui compus catena acilantă plasează derivatul pe drumul formării flavonelor. Atâta doar că o metilare interdictivă elimină una dintre grupele -OH de la posibilitatea ciclizării în timp ce pentru cea de a doua grupă OH, aflată în poziţia orto, se menţine deschis drumul spre izomerizare prin migrare prototropă transanulară-oxidare hidroxilantă la atomul de carbon izoprenilat-deshidratare cu formarea structurii *p*QM-ice. Oprirea înaintea etapei oxidative este un nou argument (indirect, desigur) în favoarea mecanismului admis de noi pentru formarea unor compuşi *p*-chino-izoprenici.Totuşi ideea că formarea structurilor *p*QM necesită structuri ceva mai complicate menite să atenueze marele potenţial de reacţie al acestor, deşi în principiu, logică, nu trebuie să elimine în mod total tentativa de a căuta eventuale structuri KQM între compuşii cu structuri relativ simple. Aceasta deoarece unii dintre aceşti compuşi, început de drum în evoluţia unor structuri organice foarte importante pentru grupuri taxonomice foarte mari, chiar au nevoie şi chiar manifestă uneori reactivităţi deosebit de ridicate. În contextul acestor realităţi metabolice o privire atentă nu poate fi altfel decât foarte binevenită. Având în consideraţie un asemenea punct de vedere, în figura 3 s-a făcut prezentarea unor compuşi relativ simpli însă deosebit de importanţi.

În figura 3 sunt prezentaţi: (V)-acidul dehidrociclopaldic şi (VI)-acidul ciclopaldic, ambii produşi de Penicillium cyclopium; (VII)-acidul dehidrogladiolic şi (VIII)-acidul gladiolic, ambii produşi de Penicillium gladioli; (IX)-alcoolul sinapic; (X)-alcoolul metoxi-coniferilic (NU hidroxi coniferilic); (XI)-alcoolul coniferilic; (XII)-acidul sinapic;(XIII)- acidul ferulic); (XIV)-

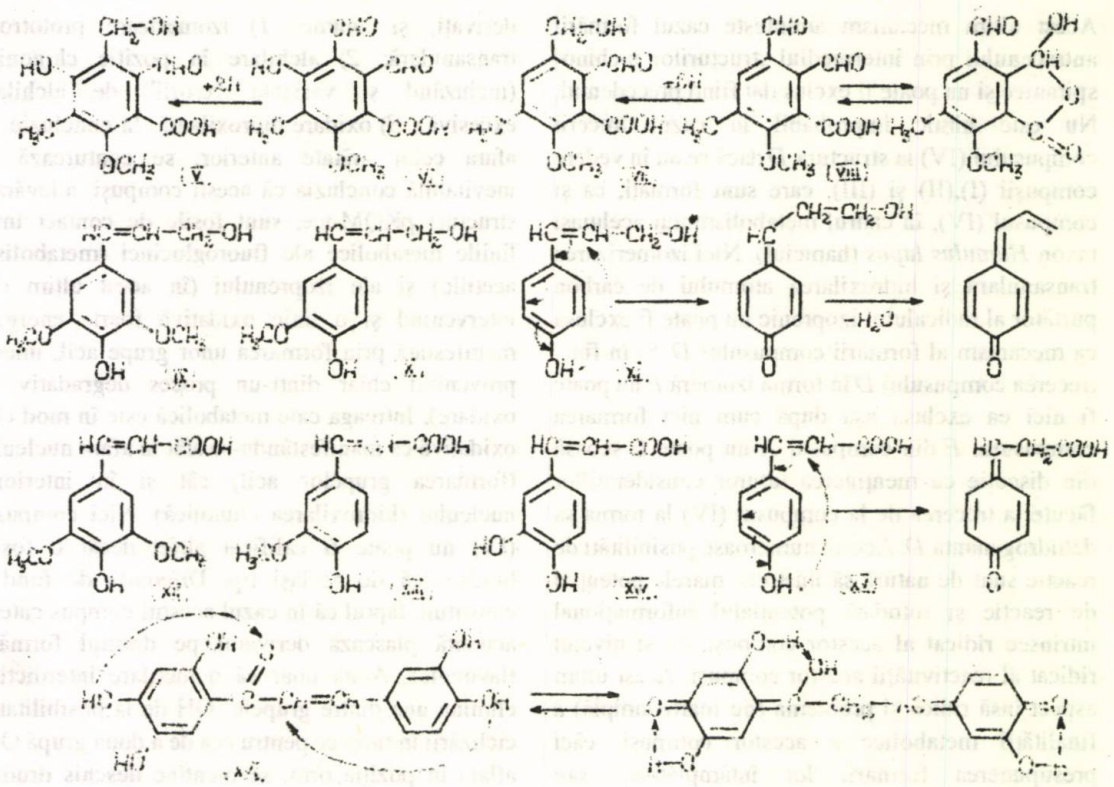


Fig. 3

acidul izoferulic; (XIV)-acidul cafeic; (XVI)-acidul *p*- hidroxicinamic şi (XVI)-neoplatimenină, din lemnul de Plathymenia reticulata. Compuşii (IX)...(XV) sunt metaboliţi ubicutari care pot fi comparaţi cu aminoacizii, bazele nucleice etc. de unde şi importanţa discutării posibilităţilor structurilor lor. Compuşii (IX), (X) şi (XI) constituie seria evolutivă a monomerilor ligninei şi totodată originea multor altor clase de compuşi naturali de mare importanţă fiziologică (flavone, antociani etc.). Compuşii (XII),(XIII),(XIV) şi (XV) sunt derivaţi de oxidare ai compuşilor (IX),(X) şi (XI) în care gruparea -$CH_2$-OH devine-COOH. Aşa cum am arătat deja [2] aceşti compuşi fac posibilă trecerea (printr-o manevră extrem de simplă) către metabolismul cuaternar (C,H,O,N) adică trecerea spre metabolismul aminoacizilor aromatici cu structură benzenică. Trecerea se face prin adiţia $NH_3$ la legătura dublă a catenei. Asupra compuşilor(V), (VI), (VII) şi (VIII) se impun câteva precizări atât de ordin fiziologic şi taxonomic, cât şi structural. Din punct de vedere taxonomic aceşti compuşi sunt metaboliţi ai unui grup binecunoscut de fungi: Penicillium. De fapt o substanţă cu o structură destul de asemănătoare, în principiu (micelian amida) este şi ea produsă tot de un Penicillium [3]. În acest sens putem spune că în cadrul grupului taxonomic al Peniciliilor în metabolismul antibiotic al structurilor *p*QM se produce o trecere de la metabolismul ternar (C,H,O) al compuşilor (V)...(VIII) la metabolismul cuaternar (C,H,O,N) al micelian amidei. Din punctul de vedere fiziologic trebuie remarcat faptul că cei patru compuşi sunt antibiotice. Deşi ei sunt de fapt compuşi *p*AQM(şi din acest punct de vedere ei nu şi-ar avea locul în acest moment al prezentării) aceşti compuşi sunt remarcabili prin structura lor care este în acelaşi timp şi foarte complicată dar şi foarte simplă. Spunând că este o structură foarte simplă se are în vedere faptul că aceşti compuşi sunt derivaţi simpli ai benzenului. Prin simpli se înţelege faptul că toţi substituenţii sunt grupe de tip $C_1$,-OH şi -O-$CH_3$.

Atunci când afirmăm că sunt complicaţi, înţelegem faptul că structura benzenică atinge gradul maxim de substituţie (adică 6) fapt care este incompatibil cu o sinteză directă de tipul crotonizării ciclizante din care s-ar forma fluoroglucina pornind de la grupa $CH_3$-CO-. Este mai mult decât evident că au loc procese oxidative şi substitutive prin care se stabileşte structura definitivă a acestor compuşi. Din abundenţa substituenţilor $C_1$ se poate presupune că introducerea(evident enzimatică) a acestora nu a fost posibilă fără utilizarea cuvenitului cofactor, adică acidul folic. Nimic din structura acestor compuşi nu exclude ca etapă iniţială, formatoare a nucleului benzenic, o condensare trimoleculară

ciclizantă. Ceva mai mult, plasamentul atomilor de oxigen legați direct de ciclu fiind în pozițiile meta concordă cu acest model în mod vizibil. În cazul a doi dintre compuși, respectiv compușii (V) și (VII) există chiar o situație extrem de particulară, substituenții $C_1$, succedându-se în ordinea scăzătoare (sau crescătoare) a gradului de oxidare: -COOH,-CHO, $-CH_2$ -OH-COOH, -CHO, $-CH_2$-OH (sau invers), în cazul compusului (V) această serie fiind cuprinsă între doi atomi de oxigen legați la ciclu și urmată (în unica poziție rămasă disponibilă) de nivelul maxim de reducere, gruparea $-CH_3$.

În privința structurii generale a acestor compuși trebuie remarcate următoarele elemente: 1) existența unei structuri *p*-hidroxibenzaldehidice cu gruparea -OH metilată. Datorită acestei metilări, formarea structurii *p*QM este împiedicată, metilarea fiind prin urmare un proces interdictiv. Această metilare este cea mai simplă cale de prevenire a formării unei structuri *p*QM-ice și reprezintă începutul drumului pe această cale. Este un termen arhetipal în raport cu cazul mult mai evoluat al micelian-amidei la care evoluează atât alchilul interdictiv (care ajunge $C_{10}$) cât și întreaga structură *p*QM-ică a cărei pătrundere în metabolismul primitiv al peptidelor constituie o trecere de la metabolismul ternar (C,H,O) la cel cuaternar (C,H,O,N). Această structură este marcată în figura 3 printr-o elipsă punctată cu indicativul 1.

2) existența a două grupe interactive -COOH și -CHO care formează o structură analoagă anhidridei ftalice. Această situație este de asemenea marcată în figura 3 printr-o elipsă punctată având indicativul 2.

3) existența unei grupe $-CH_3$ aflată în poziția orto în raport cu gruparea $-OCH_3$ din cadrul primei zone structurale (*p*AQM). Asupra originii sale există două posibilități: a fi din etapa inițială a sintezei nucleului benzenic sau a fi rezultatul unui proces ulterior de metilare. Credem că cea de a doua posibilitate este cea mai probabilă. Asupra rolului acestei grupări facem remarca referitoare la efectul său inductiv respingător de electroni. Dacă se va ține cont și de același efect al grupei $-CH_3$ din cadrul grupei $-O-CH_3$, singura consecință interesantă pare creșterea densității electronice între ciclu și atomul de oxigen metoxilic, adică un important pas pe calea trecerii spre o legătură dublă (așa cum necesită o autentică structură *p*QM-ică). Acest sens de evoluție structurală impune și ideea că trecerea la o autentică structură *p*QM-ică face din acești compuși niște autentici donori de grupe $-CH_3$. 4) compușii (V)-(VI) și (VII)-(VIII) formează două perechi în care gruparea -CHO- a structurii *p*QM-ice se transformă în $-CH_2OH$ printr-un proces hidrogenant. Acest lucru este deosebit de interesant deoarece în cazul compușilor de reducere, adică(V) și (VII), trecerea la structura *p*QM-ică este menținută după cum menținut este și rolul interdictiv al grupării - $CH_3$. În cazul acestor compuși trecerea este posibilă prin eliminarea apei din cei doi compuși după eliminarea hidrolitică a grupei - $CH_3$ metoxilice (atomul de H oxidrilic și gruparea -OH a grupei $-CH_2$-OH). Este în acest sens foarte important faptul că la acest nivel foarte rudimentar cele două posibilități de formare a structurii *p*QM-ice (izomerizare și deshidratare) sunt prezente ca un dat inițial. De asemenea hidrogenarea grupei -CHO este deosebit de importantă. Între cele două perechi există posibilitatea trecerii prin procese oxidative (hidroxilante, fie în sensul (VII)→(V) fie în sensul (VIII)→(VI).În fine în cazul compusului (VI) prezența grupei -OH determină apariția unei structuri salicil-aldehidice (marcată în figura 3 printr-un contur eliptic punctat). Aceasta înseamnă de fapt posibilitatea formării prin izomerizare (și încă chiar cu o foarte mare probabilitate) a unei structuri *o*QM-ice. Compușii au, așa cum am subliniat, o valoare antibiotică certă. Poate că în acest sens ar trebui reținut ca deosebit de semnificativ faptul că acidul dehidrogladiolic, i.e. compusul (VII) este găsit în mediile de cultură de Penicillium gladioli, fiind prin urmare un metabolit extracelular, adică un compus sintetizat de către biosistem în scopul de a acționa în spațiul extracelular. Putem afirma în privința acestei prime serii de compuși, că ei reprezintă cel ,mai simplu tip de structură *p*QM-ică, putând considera că suntem în fața punctului de început al sintezei derivaților *p*QM-ici(sau în orice caz foarte aproape de el deosebit de importantă fiind prezența celor două tipuri de procese generatoare (izomerizare sau deshidratare) separate printr-un proces redox (hidrogenare-dehidrogenare) și ambele blocate prin același act interdictiv al metilării (de fapt cel mai simplu cu putință și căruia în cursul evoluției îi va urma o alchilare cu agenți mult mai voluminoși). Deosebit de interesantă din punctul de vedere al subiectului este structura seriei monomerilor ligninei la care se constată că în decursul evoluției se conservă o anumită structură și reactivitate cărora li se asociază și posibilitatea conversiei, categoric nerespinse a izomerizării la structuri *p*QM printr-un proces de izomerizare transanulară al cărui principal aspect îl constituie migrarea prototropă de la gruparea -OH fenolică la atomul de carbon al legăturii duble aflat în poziția cea mai îndepărtată față de nucleu. În figura 3 acest proces

este prezentat printr-o săgeată curbă la compusul (XI) la care mai sunt prezentate de asemenea tot prin săgeți curbe (însă mult mai mici) deplasările electronice care conduc în consecință la formarea structurii *p*QM-ice. În privința acestui compus-(XI)- mai există o indicație grafică, respectiv un asterisc plasat asupra atomului de H al grupei oxidril alilice. Aceasta semnifică faptul că prin înlocuirea acestui atom de H prin glucoză (glicozilare) compusul, triandrină (găsit în Salix triandra), poate deveni circulant fără ca prin aceasta structura sa *p*KQM-ică să fie influențată. În fine, dar nu în ultimul rând, este de asemeni remarcabilă o posibilă deshidratare pe seama grupei - OH a fostului radical alilic, ceea ce ar conduce la formarea unui compus *p*QM-ic în care s-ar putea recunoaște totodată și o structură butadienică. O asemenea situație amintește cazul humulonelor care printr-o deshidratare ajung la structuri analoage. Dar acest lucru poate că ar trebui privit în contextul legăturii naturale a metabolismului monomerilor ligninei cu metabolismul izoprenic. Există însă și un mare număr de compuși derivați ai metabolismului monomerilor ligninei, care se formează prin oxidarea grupei $-CH_2-OH$ a catenei alilice la -COOH formând derivați ai acidului *p*-hidroxi-fenil-acrilic. Acești compuși sunt deosebit de interesanți și prin posibila lor conversie în dervați amino-acidici[4] și deci prin trecerea la metabolismul cuaternar. Evident și în această situație formarea derivaților *p*QM-ici este posibilă ca rezultat al unei izomerizări de tipul prezentat mai sus. Procesul este prezentat prin săgeți pentru compusul (XV). De reținut pentru acest ultim compus apropierea sa foarte mare de structura micelian-amidei. Și poate că nu ar fi lipsită de sens și o comparare cu structura acidului prefenic în care se găsește atât o structură chinolică, precum și o unitate $C_3$ în poziția para față de gruparea -OH chinolică. În fine, pentru a nu abandona problema structurilor pQM-ice formate din acizii p-hidroxi-fenilacrilici a fost prezentat și compusul (XVI) care poate fi considerat ca provenind chiar din compusul (XIV) adică acidul cafeic printr-un proces acilant practicat asupra hidroxihidrochinonei. Așa se poate observa din figura 3, structura *p*QM-ică se poate forma nu numai prin izomerizarea structurii cafeice dar și prin cea a structurii hidrochinonice (cu participarea și a grupei CO). În ambele situații structura *p*QM-ică va fi stabilizată(ca și structura fundamentală de altfel) prin chelatizarea produsă de stabilirea unor $L_H$.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București),**44**, nr.3, 1993, p.280
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București),**41**, nr.11-12, 1990, p.929
3. MOREAU,C.,"Moisissures toxiques dans l'alimentation", Ed.Paul Lechevalier, Paris, 1968, p.62
4. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **45**, nr.1, 1994, p.82


M. ZAMFIR

# Informații tehnico-științifice

## Eliminarea clorului în obținerea 4-aminodifenilaminei

Cercetătorii de la firma Monsanto au dezvoltat și brevetat un nou procedeu de obținere a 4-aminodifenilaminei (4-ADPA), eliminând clorul.

4-ADPA este un intermediar al companiei Monsanto cu denumirea Santoflex 13, utilizat în fabricarea articolelor din cauciuc pentru a le face mai rezistente. Temele de cercetare de la Akron, Ohio și St.Louis, Missouri, s-au concentrat pe dezvoltarea unui nou procedeu în vederea reducerii necesarului de materii prime cu 58% și la micșorarea cantității de reziduuri organice și anorganice, în total cu 95%. Procedeul brevetat nu utilizează clor și nici solvent pe bază de xilen. În prezent, acest procedeu este în fază pilot.

Dacă se va trece la scară industrială, la capacitatea totală a instalației, se poate asigura reducerea reziduurilor, economisindu-se 25500t produse chimice și peste 130 mil.gal.apă reziduală, în fiecare an. În plus, se va produce 4-ADPA de calitate superioară. Avantajele noului procedeu includ: temperaturi în proces mai scăzute, eliminarea xilenului drept solvent și reducerea altor produse chimice volatile.

Totuși, decizia de a folosi procedeul la scară industrială este încă în studiu. Trebuie să se țină seama de piață și oportunități, deoarece folosirea acestuia va necesita construirea unei noi instalații.

European Chemical News, **61**, nr.1621, 1994, p.26

L.P.

## Noi generații de polipropilenă vor intra pe piață

Cele trei generații și anume: metalocene/catalizatori într-o singură stare (single site), rășini polipropilenice funcționalizate și "Catalloy", vor începe să aibă un impact pe piața globală a polipropilenei începând cu anul 1995, creând perspective de dezvoltare semnificative și mărind rata de funcționare globală a instalațiilor de propilenă cu ~ 3% până în anul 2000 și cu aproape 8% până în anul 2010.

Dintre procedeele menționate, dezvoltarea variantei *metalocene/catalizatori într-o singură stare* este cea mai importantă, producând două tipuri de izomeri din polipropilenă.

Primul izomer este descris ca o perfecționare a polipropilenei izotactice existente, prezentând performanțe mai mari, deosebite pentru copolimeri sau pentru homopolimeri, în care o distribuție a greutății moleculare limitată, constituie un avantaj. Al doilea izomer, polipropilena sindiotactică, este un polimer care se crede că va intra pe piață în viitor, neputând fi utilizat în cazul rășinilor polipropilenice existente în prezent.

Se menționează că dezvoltarea polipropilenei izotactice de către companii, ca de exemplu: Exxon, Hoechst, Himont, Montedison și Mitsui Petrochemical, a tins spre scopuri specifice, fiind incluși copolimerii cu compactibilitate îmbunătățită; copolimerii cu rezistență la impact îmbunătățită; homopolimerii cu claritate și rezistență mai mare, și polimeri cu distribuție a greutății moleculare limitată, cu proprietăți fizice îmbunătățite. Astfel de materiale pot fi prelucrate în echipamentele existente, cu modificări mici sau fără modificări, pot substitui o gamă largă de tipuri existente, însă, se menționează că, se remarcă costuri mari asociate cu chimismul metalocenelor, de aceea astfel de materiale vor fi utilizate, probabil, pentru aplicații premium și speciale. Ele conferă o luminescență înaltă produselor finale din filme, fibre, produse de formare și alte materiale de formare prin extrudere, incluzând înlocuirea homopolimerilor cracați postreactor cu peroxid la costuri înalte; copolimeri aleatorii utilizați ca straturi izolatoare în filmele BOPP coextrudate, folii utilizate în medicină și produse de formare când este cerută o extractibilitate scăzută.

Polipropilena sindiotactică a îmbunătățit claritatea și rezistența în comparație cu polipropilena convențională, însă are proprietăți termice inferioare. În multe aplicații, ca de exemplu formare prin injecție și filme, proprietățile polipropilenei sunt similare cu cele ale tipurilor existente. Totuși, costurile sale de producție sunt cu 15% mai mari; limitând utilizarea acestora la aplicații speciale.

Deși polipropilena sindiotactică poate fi prelucrată în echipamentele existente cu mici modoficări, este necesar o perioadă mai lungă a ciclului datorită unei rate mai slabe de cristalizare și totodată alte anomalii de prelucrare. Se speră, că o bună parte din aceste probleme, să poată fi rezolvate odată cu creșterea experienței.

Pieţele prevăzute pentru polipropilena sindiotactică include înlocuirea polipropilenei; PVC și PEdj/PEdjl în aplicații ca de exemplu ambalaje pentru produse medicale și produse speciale. Avantajele polipropilenei sindiotactice în astfel de utilizări, este combinația rezistenței, rezistenței la impact, transparență sau claritate și flexibilitate.

Statele Unite reprezintă principala țară, în ceea ce privește dezvoltarea la scară industrială a metalocenelor PP, însă se prevede că Europa va avea o participare semnificativă la cererea pe termen lung. Deși cererea totalizează aproximativ 20 000t/an, până în anul 2000, se prevede o cerere totală care va depăși 100 000t/an, mărindu-se la 400 000t/an până în anul 2010.

*Polipropilena funcționalizată* a fost disponibilă de peste 20 ani însă recentele dezvoltări au fost îndreptate spre aplicații, ca de exemplu, în primul rând , în sectorul tehnopolimerilor costisitori.

Procesul cuprinde grupe funcționale reactive, ca de exemplu anhidrida maleică, acid acrilic sau diferiți monomeri vinilici, grefate pe propilenă, pentru a produce un polimer care intensifică miscibilitatea între polipropilenă și alte materiale incompatibile.

Procesul poate fi realizat direct, într-o soluție, sau într-un reactor în fază gazoasă. Totuși, cea mai flexibilă metodă este într-o treaptă de extrudere, într-un post-reactor.

Reducerea imiscibilității între polipropilenă și alte materiale poate îmbunătăți adezivitatea la metale, sticlă,

talc şi filme în mai multe straturi şi compatibilitatea amestecurilor materialelor imiscibile ca de exemplu poliamide. De asemenea poate modifica performanţele impactului, măreşte modulii şi îmbunătăţeşte acceptanţa coloranţilor, imprimarea şi caracteristicile de metalizare a filmelor şi fibrelor din polipropilenă.
Când se aliază sau se amestecă cu un polimer cu cost înalt, de exemplu cu poliamida 6, rezultă un material cu cost scăzut şi cu proprietăţi mecanice superioare.
Cea mai mare piaţă pentru propilena funţionalizată este ca aditiv pentru îmbunătăţirea adeziunii la fibrele de sticlă şi alte fibre, permiţând polipropilenei să concureze cu alte produse mai scumpe folosite ca umplutură pentru sticlă, ca de exemplu poliamidele. Compuşii de umplere polipropilenici înlocuiesc metalele şi tehnopolimerii în aplicaţiile finale ca de exemplu componente pentru automobile.
Se consideră că cea mai interesantă oportunitate pentru propilena funcţionalizată este compatibilitatea amestecului de polimeri. Ţinând cont de această proprietate, este posibil să se amestece polipropilena cu cost scăzut, cu tehnolopolimeri cu costuri mari pentru a realiza un material cu proprietăţile combinate ale celor două materiale.
Deşi piaţa totală pentru polipropilena funcţionalizată nu este mare, estimată la 35 000-40 000 t/an, aceasta se prevede să se dezvolte.
Ultima generaţie de tehnologie în domeniul polipropilenei, menţionată şi anume cu denumirea *Catalloy*, procedeu de aliere cu catalizator"în interiorul reactorului" dezvoltat de Himont, realizează o serie de răşini poliolefinice modificate, pornind de la o combinaţie de monomeri şi comonomeri.
Aceste materiale, produse într-un reactor în fază gazoasă cu un sistem de catalizatori proprii companiei Himont, care poate înlesni polimerizarea a doi sau mai mulţi monomeri cu distribuţie uniformă în particule de polimer cu dimensiuni uniforme, se prevede să înlocuiască o gamă largă de alţi polimeri, de la elastomeri la tehnopolimeri şi fibre naylon. Cea mai mare pătrundere, la mare distanţă de alte pieţe se pare că va fi cea a EPR/EPDM, la început în olefinele termoplastice şi elastomeri (TPO/TPE). Alte pieţe cu perspective şi mai bune se pare că vor include: ionomerii, PVC flexibil, copolimeri polipropilenici şi copolimeri EVA.
Se prevede că cererea pentru materiale "Catalloy", care sunt disponibile numai de la compania Himont, este de ~ 90 000t/an însă se prevede să crească la 300 000t/an până în anul 2000 şi 1,2 mil.t/an până în anul 2010.
Aceasta însă va necesita investiţii semnificative de capital, deoarece Himont are numai două instalaţii care funcţionează la scară industrială, în Italia şi respectiv în S.U.A., cu o capacitate combinată de ~ 170 000t/an.
O soluţie poate fi ca Himont să breveteze procedeul "Catalloy", însă firma încă nu a luat o decizie.

European Chemical News, **61**, nr.1623, 1994, p.19

L.P.

**Un nou procedeu de obţinere a dinitrotoluenului (DNT)**

Datorită consolidării continue a pieţei uretanilor în America de Nord, compania Olin (Stanford,CT) va cheltui 75 mil.$ pentru mărirea capacităţilor instalaţiilor de toluendiizocianat (TDI) la Lake Charles, LA.Proiectul va include o nouă instalaţie pentru DNT, intermediar pentru TDI, utilizând un procedeu propriu de nitrare a toluenului, care nu generează subproduse.
Cheltuielile vor acoperi construcţia unei a doua instalaţii de acid azotic, noua instalaţie de DNT, extinderea capacităţii instalaţiei de toluendiamină şi o creştere în două drepte a capacităţii instalaţiei de TDI. Construcţia primei trepte a extinderii este deja în curs şi va mări capacitatea de la 220 mil. lb/an la 240 mil.lb/an în primul trimestru al anului 1995. A doua treaptă a extinderii va mări capacitatea la 300 mil.lb/an până în 1997.
Noul procedeu pentru DNT, care va permite producerea nitrocrezolului ca subprodus în fluxul apelor reziduale, va contribui la micşorarea semnificativă a costurilor de producţie ale TDI.
Procedeul dezvoltat împreună cu compania elveţiană Eiazzi este primul care nu utilizează acid sulfuric drept catalizator şi are perspectiva de a fi utilizat eventual pentru toată producţia de DNT a firmei Olin.
Capacitatea totală de TDI din S.U.A. este de ~ 890 mil.lb/an. În timp ce cererea este de 640 mil.lb/an, continua creştere puternică atât pe piaţa internă cât şi la export, a dus la o rată de funcţionare de 90%.
Expansiunea companiei Olin va tinde să fie în concurenţă cu compania Miles care este principalul producător de TDI din S.U.A. deşi instalaţia de TDI a firmei Miles de la Baytown,TX, este considerată la scară mondială.

Chemical Week, **154**, nr.22, 1994, p.10

L.P.

**Utilizarea polimerilor pentru creşterea eficienţei azotului**

Două studii recente au examinat utilizarea diferiţilor polimeri pentru creşterea eficienţei îngrăşămintelor cu azot. În Canada, o varietate de "produs de formare a gelului", şi anume polimeri hidrofilici au fost adăugaţi la o soluţie de uree-azotat de amoniu (UAN) şi s-a constatat reducerea lixivierii azotului în condiţii de control. Polimeri derivaţi din Cyamopsis psoralides, de asemenea, reduc pierderea de N cu 7-26% în comparaţie cu UAN singur. Când s-a utilizat UAN plus polimerul pe *Festuca arundinacea*, dezvoltarea fiind în condiţii de lixiviere puternică, creşterea a fost mărită cu peste 40% şi acumularea azotului a crescut cu peste 50%, în comparaţie cu UAN singur.
În două câmpuri testate cultivate cu porumb şi trestie de zahăr din Africa de Sud a fost utilizat polimerul stiren-octil acrilic, pentru acoperirea granulelor de azotat de amoniu şi calciu (CAN) şi de uree. Analiza frunzelor a arătat că toate tratările cu polimer au mărit absorbţia de azot, în comparaţie cu îngrăşămintele netratate. Ureea acoperită măreşte absorbţia de azot cu ~ 80 kg N/ha, în timp ce CAN acoperit dă cea mai mare creştere atât a randamentului de porumb (0,9t/ha=15%) cât şi la zahărul recuperat (1,9 t/ha=18%). Aceste experimente arată că în condiţii de lixiviere, pierderea N poate fi temporar redusă şi recuperarea N din plantă poate fi mărită prin utilizarea polimerilor specifici.

Fertilizer International, nr.336, 1994, p.43

L.P.

# Cronică

## A XII-A CONFERINŢĂ NAŢIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ
### 22-24 septembrie 1994, Constanţa

În perioada 22-24 septembrie a.c. a avut loc la Universitatea "Ovidius" din Constanţa a XII-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică. Conferinţa a fost organizată de Societatea de Chimie Analitică din România sub egida Grupei de Lucru de Chimie Analitică din cadrul Federaţiei Societăţilor Europene de Chimie şi a beneficiat de sprijinul unor unităţi mari cu profil chimic din judeţul Constanţa. Au participat peste 210 specialişti care îşi desfăşoară activitatea în învăţământul superior, cercetare şi producţie, precum şi personalităţi de prestigiu internaţional din: România, S.U.A., Arabia Saudită, Olanda, Anglia, Franţa, Suedia şi Polonia.Se menţionează prezenţa la conferinţă a d-lui. prof. dr. A.Hulanicki, de la Universitatea din Varşovia, preşedintele Diviziei de Chimie Analitică din cadrul Uniunii de Chimie Pură şi Aplicată(IUPAC).

Lucrările Conferinţei s-au desfăşurat în cadrul a şase secţiuni, sub formă de conferinţe plenare şi postere, după cum urmează:

1. Metode de separare
2. Metode electrometrice
3. Metode spectrometrice
4. Biochimie analitică
5. Analize de mediu
6. Alte metode analitice

În program au fost incluse 12 conferinţe plenare şi 156 titluri de lucrări.

Conferinţa a fost deschisă de prof. dr. docent George Emil Baiulescu preşedintele Societăţii de Chimie Analitică din România.Scurte alocuţiuni au susţinut prof. dr.ing. Dumitru Ion Arsenie, rectorul Universităţii "Ovidius" din Constanţa, prof. dr. chim. Nicolae Răşanu, şeful Catedrei de Chimie din Universitatea "Ovidius" şi prof. dr.Adam Hulanicki din Polonia.

Conferinţele plenare, de un înalt nivel ştiinţific, au fost prezentate de personalităţi de renume în domeniu, după cum urmează: "Sampling", prof. dr.docent G.E. Baiulescu. Îmbunătăţirea limitei de detecţie în spectrometria de absorbţie atomică, prof. dr. A. Hulanicki,Polonia; Monitorizarea "in vivo" utilizând senzori microchimici, prof. dr. R.P Buck, Universitatea Carolina de Nord, S.U.A.; Aplicaţiile cromatografiei de lichide cu faze chirale în analizele biomedicale, prof. dr. H.Y. Aboul-Enein, directorul Institutului de Cercetări Medicale din Riyadh, Arabia Saudită; Proprietăţile, stabilitatea şi caracterizarea fazelor staţionare inverse pentru H.P.L.C., prof. dr. H.A. Claessens, Universitatea Tehnica Eindhoven, Olanda; Detecţia electrochimică în electroforeza capilară, prof. dr. R.P.Baldwin, Universitatea Louisville S.U.A.; Biosenzori amperometrici bazaţi pe enzime redox imobilizate în pastă de carbon, prof. dr. L. Gorton, Universitatea din Lund, Suedia; Recunoaşterea moleculară şi transducţia în biosenzori, prof. dr. P.R. Coulet, Universitatea din Lyon, Franţa; Unele aspecte ale chimiei analitice, prof. dr. ing. Y. Gohshi, decanul Facultăţii de Inginerie, Universitatea din Tokyo, Japonia; Pregătirea probelor şi pretratarea gazelor pentru analize gaz-cromatografice, prof. dr. J.Namiesnik, prodecan al Facultăţii de Chimie din Universitatea Tehnica Gdansk, Polonia; Prezenţa şi determinarea compuşilor organohalogenaţi în apa potabilă şi de suprafaţă, prof.dr. M.Biziuk, Universitatea Gdansk, Polonia; Spectroscopia de înaltă rezoluţie în chimia analitică şi a mediului: identificare şi determinare cantitativă, prof. dr. N.H. Velthorst, Facultatea de Chimie, Universitatea din Amsterdam,Olanda; "Designul" electrozilor selectivi pentru analize, prof. dr. J.D.R. Thomas, Universitatea Cardiff, Anglia.

Cu ocazia conferinţei s-a organizat de asemenea o expoziţie cu aparatură de laborator, la care au participat firmele: Perkin-Elmer, Mettler- Toledo şi grupul A.C.T. din Ploieşti.

Această manifestare a beneficiat de sprijinul autorităţilor locale, cât şi de contribuţia a numeroşi sponsori: Petromidia S.A., OIL-Terminal, Energia S.A., Argus S.A., Coremar S.A., Malbera S.A., Tomis Ind. S.A., Avicola S.A., Întreprinderea de Industrializare a Laptelui, Vie Vin Murfatlar, Fruvimed Medgidia, Coca-Cola, Suprema S.A., Alemar Shipping s.r.l., S.N.C. Constanţa, GEO-VAL s.r.l., Agroind Tour Constanţa, Dobrogea S.A., Mamaia-Parc S.A., Vinvico S.A. şi Bioex-Craiova.

În încheierea conferinţei, Societatea de Chimie Analitică din România a acordat titlul de membru de onoare al Socităţii personalităţilor ştiinţifice din străinătate participante cu conferinţe plenare.A XII-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică a asigurat climatul propice, la standarde internaţionale, pentru desfăşurarea unor discuţii ştiinţifice de înalt nivel între specialiştii din domeniu şi stabilirea unor noi contacte în vederea unei colaborări viitoare, fiind, totodată, recunoscută printre manifestările europene de prestigiu din acest an.

Nelia MIHĂILĂ
Elisabeta CHIRILĂ

# Conjunctură economică

**Situaţia îngrăşămintelor chimice din Rusia**

În faţa unui declin puternic al vânzărilor interne, al reducerii câştigurilor din afara ţării şi al unor costuri mari pentru materia primă, energie şi transport, producătorii de îngrăşăminte cu fosfor şi potasiu din Rusia au solicitat ajutorul statului sub formă de subvenţii şi credite cu dobânzi scăzute. Compania Apatit a raportat o cerere de 15 mrd. ruble deoarece nu poate achita chitanţele sale pentru energie şi de asemenea plăteşte personalul pe bază de creditare (credit notes). Compania Apatit reprezintă peste 90% din producţia de roci fosfatice din Rusia, însă în 1994 această producţie a scăzut cu 1/3 faţă de nivelul din 1988. De asemenea, agronomii din Rusia au semnalat scăderea ratei de aplicare pe teren a $P_2O_5$, care a fost cu 30-40% sub necesar, în perioada 1986-1990 şi care a fost neglijabilă după 1991. Aproximativ 20 mil.ha cereale şi 15 mil.ha culturi alimentare nu au primit îngrăşăminte şi o serie de terenuri în multe regiuni din Rusia au fost serios afectate de lipsa elementelor nutritive, în special a fosforului.
Guvernul din Rusia se confruntă cu situaţia deteriorării agriculturii şi poate fi forţat să ia decizia, fie să încurajeze utilizarea îngrăşămintelor, fie să importe alimente.

Fertilizer International, nr.336, 1994, p.5

L.P.

**Incendiu într-o instalaţie de răşini poliesterice**

Un incendiu, care nu s-a putut opri decât după şase ore, s-a întins cu viteză într-o instalaţie de răşini poliesterice la Jebel Ali, Dubai, aparţinând companiei Scott Bader, Marea Britanie(51%) şi restul, companiilor locale (49%). Se menţionează că este prea devreme pentru a cunoaşte motivele incendiului, însă clienţii din Orientul Mijlociu vor continua să se aprovizioneze cu aceste produse din Europa.

European Chemical News,**61**, nr.1623, 1994, p.4

L.P.

**Explozie în cadrul unei rafinării în China**

O explozie în cadrul unei rafinării a firmei Nippon Mining la 12 iunie a.c. a dus la oprirea din funcţiune a întregii rafinării pentru cel puţin 30 zile standard, perioadă necesară pentru investigări ale cauzei exploziei. Focul a omorât o persoană şi a afectat şi o instalaţie de sulf din apropiere.
Compania a declarat "necesitate de forţă majoră" în ceea ce priveşte livrarea *p*-xilenului de la instalaţia cu o capacitate de 300 000t/an.
Deja există înţelegeri pentru expedierea a 28 000t. Comercianţii au ridicat preţul *p*-xilenului expediat de la 330 $/t fob China, la începutul lunii iunie, la 380 $/t fob China la 13 iunie, în afara Orientului Îndepărtat. Expedierile vor avea destinaţia, în special în Europa de vest.

European Chemical News, **61**, nr.1623, 1994, p.10

L.P.

**Situaţia materialelor plastice în Europa de Vest în 1993**

Asociaţia producătorilor de materiale plastice din Europa (APME) a prezentat situaţia acestora în anul 1993. Astfel, se menţionează că producţia diferitelor tipuri de materiale plastice a scăzut în Europa de vest faţă de 1992 şi cererea internă de asemenea a fost slabă, înregistrându-se o scădere în domeniul policlorurii de vinil şi a polistirenului.
Numai polietilena de densitate joasă lineară, unde noile capacităţi au mărit producţia cu peste 13% şi polipropilena, unde producţia a fost cu 3,5% mai mare, s-au prezentat bine, cel puţin în termeni de volum. Producătorii de polietilenă de densitate înaltă şi-au micşorat producţia datorită pieţei suprasaturate. Chiar şi polipropilena, care a înregistrat o creştere puternică a producţiei, a prezentat în 1993 un ritm de creştere a cererii sub 6%.
În faţa unei pieţe interne dificile, exporturile europene au fost substanţiale, datorită preţurilor bune şi cererii ferme în ţările din Orientul Îndepărtat. Exporturile de polietilenă de densitate joasă şi înaltă, care au înregistrat rezultatele cele mai slabe în Europa, au prezentat o creştere foarte mare a exportului de 22% şi respectiv de 51% în 1993. De asemenea a fost mare creşterea exportului de polistiren (34%) şi de polipropilenă (11%). În cazul policlorurii de vinil, creşterea mare s-a înregistrat în a doua jumătate a anuului 1993, creşterea medie pe tot anul fiind de 9%.
În ceea ce priveşte importul, s-a remarcat o scădere semnificativă a importului de PVC şi PET şi creşterea cea mai mare (+20%) a importului de polipropilenă.

European Chemical News, **61**, nr.1632, 1994, p.24

L.P.

**ICI construieşte o instalaţie de acid tereftalic pur în Pakistan**

Compania ICI a anunţat construirea unei instalaţii de acid tereftalic pur, în Pakistan cu o capacitate de 400 000t/an instalaţie care va utiliza o tehnologie modernă utilizată de ICI în Taiwan. Investiţiile vor fi realizate de compania ICI Pakistan în care ICI are o participare de 61,5%. Compania

produce o serie de produse sodice, produse farmaceutice, produse agrochimice și produse speciale chimice.
Instalația va fi prima, de acest fel, în Pakistan. Cea mai mare parte a producției va fi vândută în țară, deși va putea avea un potențial pentru export. Creșterea cererii pentru acest produs în industria fibrelor poliesterice, produse la scară mondială, justifică faptul că instalația va fi competitivă pe plan internațional.
Compania a anunțat recent o extindere a instalației de fibre poliesterice de 50 000t/an; în valoare de 80-130 mil.$. Instalația are sediul la Sheikhupura, și a intrat în funcțiune la sfârșitul anului 1993. Capacitatea actuală este de peste 27 000t/an.
În același timp, compania Interquisa a anunțat unele detalii ale instalației sale, pe care o are în plan, de acid tereftalic pur, cu sediul la San Roque, Spania, care, cu o capacitate de 200 000t/an, va dubla producția actuală. O mărire a capacității de DMT va fi de asemenea implementată ajungându-se la o capacitate totală de 90 000t/an. Instalația va utiliza o tehnologie a companiei Interquisa pe baza procedeului Amoco.

European Chemical News, **61**, nr.1623, iun.1994, p.30
L.P.

**Explozie în instalațiile de cauciucuri termoplastice ale firmei Shell**

La 27 mai 1994 s-a produs o explozie și incendiu la instalațiile Kraton K-1 de cauciucuri termoplastice aflate la Belpre, Ohio, aparținând firmei Shell. Trei muncitori au fost omorâți.
Explozia a distrus patru rezervoare, care conțineau 5000t stiren și un rezervor cu combustibil diesel de 800 000 galoane.
Complexul a fost închis fără să fie stabilită data repunerii în funcțiune. Shell intenționează să reconstruiască instalațiile distruse.
Nu s-a produs o poluare semnificativă a mediului, apa folosită pentru stingerea focului fiind reținută într-un spațiu restrâns.
Aproximativ 300 locuitori din apropiere au fost evacuați în timpul incendiului ca măsură de precauție.
Datorită acestei distrugeri, piața elastomerilor termoplastici din S.U.A. va fi afectată. Ceilalți producători de astfel de materiale sunt: EniChem și Firestone Syntetic Rubber & Latex.

Chemical Week, **154**, nr.22, 1994, p.9
L.P.

**Explozie la o instalație de intermediari organici în Finlanda**

O explozie s-a produs la instalația de intermediari organici a firmei Kemira, de la Kokkola, Finlanda, la începutul lunii iunie. O persoană rănită a fost transportată la spital. Firma menționează că a explodat o instalație de distilare sub vid din motive necunoscute.
Instalația purifica 3,4-metilendioxi-N-etilanilină, prin distilare. S-au produs pagube importante. Partea nedistrusă a instalației s-a hotărât să reintre în funcțiune după o lună.

European Chemical News, **61**, nr.1621, 1994, p.4
L.P.

**O instalație de biocombustibili în Franța**

Ministerul Agriculturii din Franța a aprobat construirea în 1995 a unei instalații de biocombustibili în valoare de 400 mil.franci (71 mil.$) la Nogent-sur-Seine. Instalația, care va avea o capacitate de 100 000 t/an esteri metilici, va fi construită de Aube-Biogazole formată prin unirea activităților producătorilor de cereale Soufflet și a unui grup de 27 distribuitori.

Chemical Week, **154**, nr.22, 1994, p.8

**Industria chimică în Europa de Vest**

La a 75 a aniversare IUPAC, la Bruxelles s-a menționat că perspectivele industriei chimice în Europa de vest nu sunt foarte bune. În acest domeniu se remarcă dezvoltarea legislației în ceea ce privește protecția mediului și creșterea amenințării importurilor ieftine din Europa centrală și de est, precum și din fosta U.R.S.S.
Industria chimică are un rol important în cadrul Uniunii Europene și are 8 mil. angajați.
Industria chimică a Uniunii Europene trebuie să rămână competitivă cu industria din SUA și Japonia.
Această industrie este responsabilă numai pentru 1/3 din emisiile de $CO_2$, restul provenind de la trafic și reziduurile casnice și de aceea se poate spune că este nejustificat acuzată în ceea ce privește emisiile de $CO_2$.
În ceea ce privește amenințarea importurilor de produse chimice la prețuri scăzute, din țările Europei centrale și de est și din fosta U.R.S.S., se consideră că cea mai eficientă cale pentru industria chimică din Uniunea Europeană este acționarea împotriva acestei amenințări prin încheierea de acorduri de cooperare industrială cu aceste țări și participarea la perfecționarea cunoștințelor în domeniul de marketing și management.
Mai există însă o problemă și anume, odată cu oprirea războiului rece, a devenit, din punct de vedere politic, mult mai dificil de a opri fluxul importurilor din țările estice spre Uniunea Europeană. Nu s-a anticipat nivelul la care legăturile comerciale vechi din aceste țări, se vor destrăma și nici proporția îndreptării acestora spre piețele Uniunii Europene pentru a câștiga valută forte.

European Chemical News, **61**, nr.1621, 1994, p.22
L.P.

**Situația pieței glicerinei în S.U.A.**

Furnizarea glicerinei continuă să se micșoreze datorită scăderii producției de acizi grași și de ulei de cacao, din care glicerina se extrage ca produs secundar.
În această situație, prețurile glicerinei au crescut peste

nivelul maxim înregistrat cu nouă ani în urmă. Preţurile spot sunt mai mari de 85-9,5 cenţi/lb.

Pentru a satisface cererea puternică, producătorii de glicerină au mărit preţul de trei ori în 1993. Procter & Gamble (P&G), cel mai mare producător de glicerină naturală din S.U.A., a mărit preţul în decembrie 1993 cu 8-12 cenţi/lb. Dow Chemical cel mai mare producător de glicerină de sinteză a mărit preţul cu 8 cenţi/lb. în aceeaşi perioadă. Sunt prevăzute noi creşteri ale preţului.

S-a constatat că, cu mulţi ani în urmă, când preţul era mult mai scăzut, experţii prevedeau o supracapacitate de glicerină.

Chemical Week, **154**, nr.22, 1994, p.10

L.P.

**Industria farmaceutică în Germania**

Producţia farmaceutică din Germania a crescut cu 4,6% în trimestrul I faţă de aceeaşi perioadă a anului 1993, la o valoare netă de 9,3 mrd.D.M (5,6 mrd.$), datorită înviorării cererii în afara ţării la începutul anului 1994. Deoarece cererea a scăzut puţin în aprilie 1994, s-a apreciat o creştere a producţiei de 3-5% pentru întreg anul, faţă de 1993 (30,9 mrd.DM). Aceasta reprezintă o valoare mai mică faţă de cifra din 1992 şi anume 32,6 mrd.DM. Reforma în sectorul grijii pentru sănătate din Germania, a corespuns unui cost al industriei de ~ 5 mrd.DM în vânzări cu amănuntul în 1993 şi a condus la un regres al profitului de ~ 43%. Însă companiile din Germania au implementat scheme cu economie de costuri care conduc la reducerea personalului în proporţie de 2/3, cu cheltuieli de capital reduse la jumătate şi cu reducerea cheltuielilor pentru cercetare şi dezvoltare, cu o treime.

European Chemical News, **61**, nr.1623, 1994, p.4

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

## Stimați colaboratori,

● Vă informăm că începând cu anul 1994 manuscrisul articolului dvs., predat pentru publicare în Revista de Chimie sau Materiale Plastice, este considerat ca *bun de tipar*, redacția asumându-și responsabilitatea respectării acestuia.

● Revista de Chimie și Materiale Plastice sunt realizate prin tehnoredactare computerizată. Pentru a se asigura o redare cât mai fidelă a materialelor dvs. vă rugăm ca manuscrisul trimis pentru publicare să fie însoțit de dischetă (preferabil). Textul poate fi introdus în următoarele programe:

A. Compatibile IBM

1. MS - DOS text
2. Rich text format (RTF)
3. Word Star de la 3.3 la 5.5
4. Word Perfect 5.0
5. Word Perfect 5.1 pentru MS - DOS
6. Word Perfect 5. x pentru Windows
7. Word for Windows 2.0
8. RFT - DCA
9. Windows Write 3.1
10. Windows Write 3.0
11. MS - DOS text only

B. Compatibile Macintosch

1. MacWrite II
2. Microsoft Word 5.1
3. ClarisWorks 2.0
4. MacWrite 5.0
5. Microsoft Word 3.0 - 4.0
6. FrameMaker 3.0

-sau documentul se poate salva sub forma:" text only" din orice alt program compatibil Mac.

● Redacția noastră a trecut la ortografia cu "â" și cu forma "sunt". În consecință rugăm colaboratorii noștrii ca la redactarea manuscriselor să țină seama de aceste reguli.

● Dacă doriți să fiți cunoscuți pe piața internă și externă, apelați cu încredere la serviciile Societății Comerciale CHIMINFORM DATA S.A., care vă oferă permanent posibilitatea de a insera în paginile publicațiilor tehnice Revista de Chimie și Materiale Plastice, programe publicitare privind activitățile societății dumneavoastră.

**REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE**
**PE ANUL 1995**
**LA PUBLICAŢIILE**

# REVISTA DE CHIMIE

# materiale plastice

**Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.**

♣

ABONAMENTE LA:
**CHIMINFORM DATA S.A.:**Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6
Telefon: (01) 637-65-00/22 sau (01) 637-25-93;
Telefax: (01) 312-31-60;
Cont virament: 301.45.07.01 la Banca Comercială Română, Filiala sector 6

# Your Business Partner is:

**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

**The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:**

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

**70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6**
**ROMÂNIA**
**Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991**
**Registered CCI J/40/5755/1991**

# PECO S.A.

1994 DEC 15

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

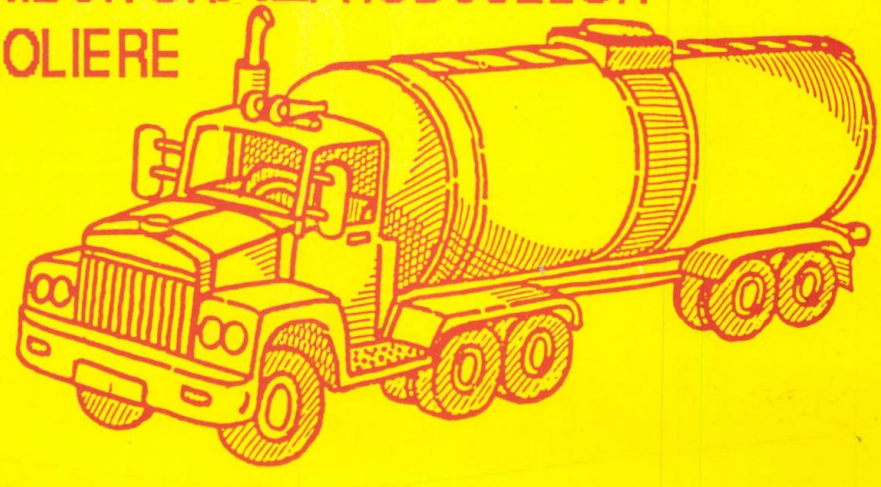
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi, autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

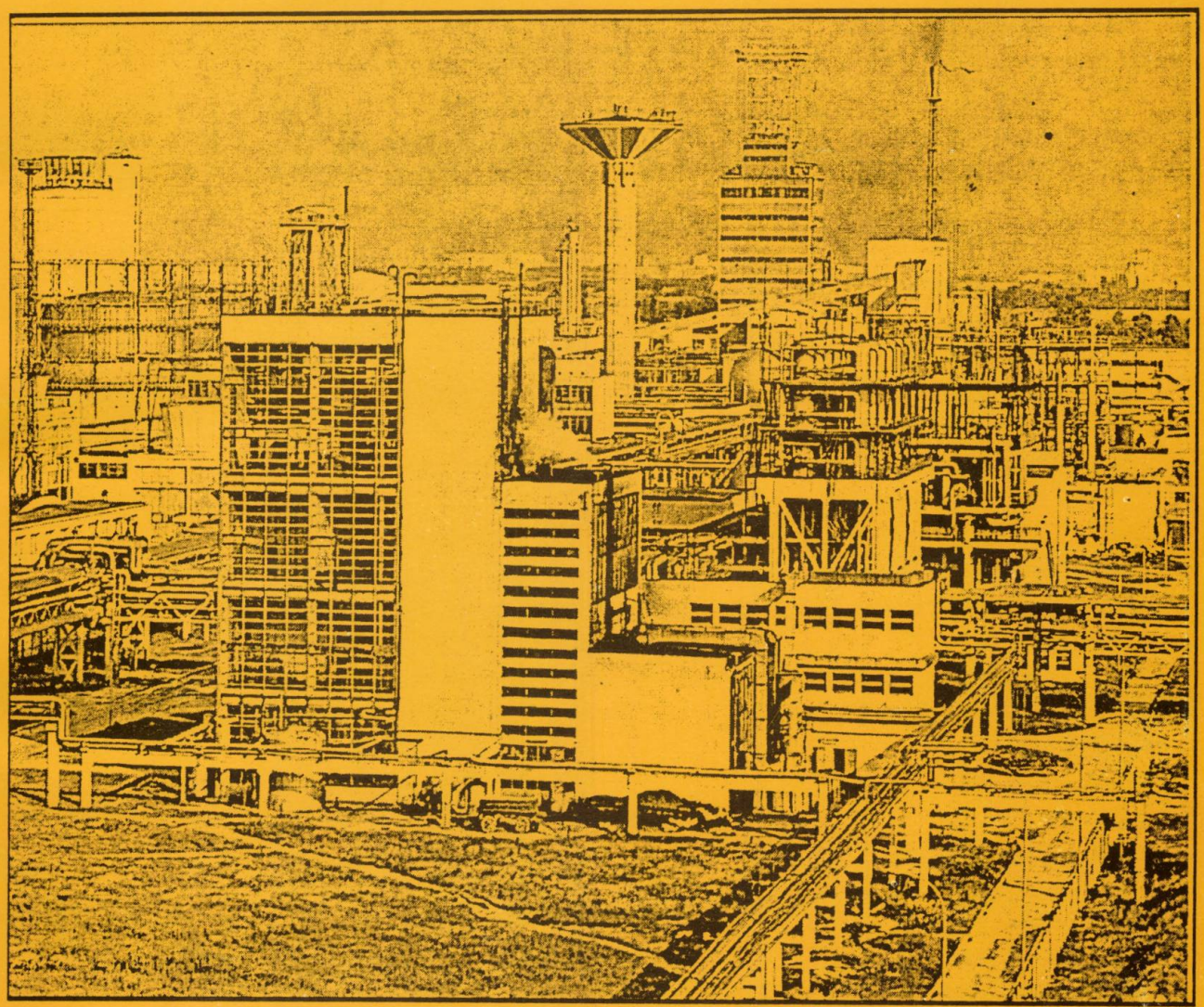
DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



E 1446

CHIMINFORMDATA

decembrie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(12) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING - MANAGEMENT

12 '94

# REVISTA DE CHIMIE

*FONDATA IN ANUL 1949*

# PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

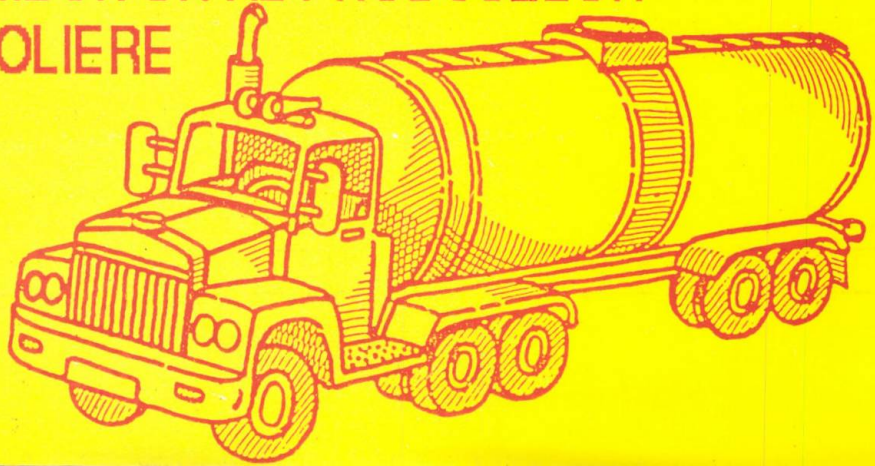
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



E1446

MINISTERUL INDUSTRIEI

# REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

decembrie 1994
vol. 45, pag. 1037 - 1122
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (12) 1037 - 1122(1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIȘTE, TEODOR ENESCU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

12


| | | |
|---|---|---|
| C. LEONTE | 1041-1042 | Constantin V. Gheorghiu (1894-1956) -100 de ani de la naștere |
| M. PETROVANU | 1043-1044 | Constantin V. Gheorghiu. Om de știință, fondator de școală |
| M. NĂNESCU | 1045-1045 | Omagierea profesorului Constantin V. Gheorghiu la Muzeul Chimiei "Petru Poni" - Iași |
| C. DELEANU, C. ENACHE, M.T. CĂPROIU, G. CORNILESCU și A. HÎRTOPEANU | 1046-1052 | Esteri metilici ai acizilor grași. Compuși etalon pentru atribuția semnalelor în spectrele RMN de rezoluție înaltă ale uleiurilor comestibile |
| P. PETROV, R. PALEA, I. BOC și I. MACARIE | 1053-1056 | Studiu experimental privind reacția de clorurare a clorhidratului de *o*-toluidină |
| L. PAPAHAGI, I. PONORAN și V. PĂRĂUȘANU | 1057-1061 | Studiul oxidării *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unor amestecuri sinergetice de catalizatori |
| R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU și T. DEHELEAN | 1062-1065 | Înlocuitori de sânge-emulsii pe bază de compuși organici fluorurați II |
| I. UDREA, D. CRIȘAN și Y. HOURIEH | 1066-1071 | Conversia metanului cu dioxid de carbon. I. Influența naturii suportului asupra proprietăților catalizatorilor de nichel |
| C. MANOLIU, D. MĂNOIU, P. Gh. ZUGRĂVESCU și I. OLARU | 1072-1075 | Proprietățile dielectrice ale unor zeoliți și catalizatori zeolitici I |
| N. ENE | 1076-1080 | Dependența potențialelor redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ de natura chimică a electrolitului topit format din cloruri alcaline și alcalino-pământoase |
| A. DOBROVICESCU | 1081-1090 | Instalație criogenică de refrigerare de tip Claude. Optimizarea treptei de laminare |
| G. TUDORACHE, M. BELCU și M. I. IONIȚĂ | 1091-1096 | Îndepărtarea recuperativă a vanadiului din apele reziduale de la termocentrale |
| D. RĂZUȘ, D. OANCEA, N.I. IONESCU și V. GOȘA | 1097-1104 | Explozivitatea amestecurilor gazoase. Parametrii caracteristici |
| L. MARTONY, A. NIMARA și E. PRINCZ | 1105-1110 | Determinarea polarografică a U(IV) și U(VI) în prezența EDTA din oxizi și săruri de uraniu |


ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ: PLANTE, PRINCIPII ACTIVE ȘI MEDICAMENTE NATURALE NOI

Biotehnologie 1111 • Cronică 1045, 1118, 1119 • Recenzii 1096, 1120, 1121

# CONTENTS

C. LEONTE
**Constantin V.Gheorghiu (1894-1956) -100 Years from His Birthday** 1041

M. PETROVANU
**Constantin V.Gheorghiu; Scientist; School Founder** 1043

M. NĂNESCU
**Homage Paid to Professor Constantin V.Gheorghiu in "Petru Poni" Museum of Chemistry - Iaşi** 1045

C. DELEANU, C. ENACHE, M.T. CĂPROIU, G. CORNILESCU , A. HÂRTOPEANU
**Methyl Esters of Fatty Acids. Standard Compounds in Signal Assignment at the Edible Oils High Resolution RMN Spectra** 1046

P. PETROV, R. PALEA, I. BOC, I. MACARIE
**An Experimental Study on the o-Toluidine Hydrochloride Chlorination Reaction** 1053

L. PAPAHAGI, I. PONORAN ,V. PĂRĂUŞANU
**n-Alkanes Liquid-Phase Oxidation with Molecular Oxygen, in the Presence of Some Synergetic Catalysts Mixtures** 1057

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, T. DEHELEAN
**Blood Substitues - Emulsions Based upon Fluorinated Organic Compounds. II.** 1062

I. UDREA, D. CRIŞAN , Y. HOURIEH
**Methane Conversion with Carbon Oxide. I. Support Nature Influence upon the Nickel Catalyst Properties** 1066

C. MANOLIU, D. MĂNOIU, P. GH. ZUGRĂVESCU, I. OLARU
**Dielectric Properties of Some Zeolites and Zeolite Catalysts.I.** 1072

N. ENE
**$Ti^{4+}/Ti^{3+}$ and $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ Redox Potential Dependence upon the Chemical Nature of the Melted Electrolyte Made up of Alkali and Alkali Earth Chlorides** 1076

A. DOBROVICESCU
**Claude-Type Cryogenic Refrigeration Unit. Lamination Stage Optimization** 1081

G. TUDORACHE, M. BELCU, M. I. IONIŢĂ
**Vanadium Rocovery - Removal from the Thermo-power Stations Waste Waters** 1091

D. RĂZUŞ, D. OANCEA, N.I. IONESCU ,V. GOŞA
**Gaseous Mixture Explosiveness. Characteristic Parameters** 1097

L.MARTONY, A. NIMARA , E. PRINCZ
**U(IV) and U(VI) Polarographic Determination in the Presence of EDTA from Uranium Oxides and Salts** 1105

**The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# SOMMAIRE

C. LEONTE
**Constantin V. Gheorghiu (1894-1956) - 100 ans depuis la naissance** 1041

M. PETROVANU
**Constantin V.Gheorghiu. Scientifique. Fondateur d'école** 1043

M. NĂNESCU
**Hommage en l'honneur de professeur Constantin V.Gheorghiu au musée de chimie "Petru Poni" Iaşi.** 1045

C. DELEANU, C. ENACHE, M.T. CĂPROIU, G. CORNILESCU , A. HÎRTOPEANU
**Esters methyliques d'acides gras. Composés étalon pour les signals dans les spectres RMN de haute résolution des huiles comestibles** 1046

P. PETROV, R. PALEA, I. BOC , I. MACARIE
**Étude experimental concernant la reaction de chloruration du chlorhydrate de o-toluidine** 1053

L. PAPAHAGI, I. PONORAN , V. PĂRĂUȘANU
**L'étude d'oxydation des-n-alcanes en phase liquide à oxygène moléculaire en présence des mixtures synergétiques des catalyseurs** 1057

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU , T. DEHELEAN
**Substituts de sang-émulsions ayant comme principal élément les composés organiques fluorurés II** 1062

I. UDREA, D. CRIȘAN , Y. HOURIEH
**La conversion du méthane avec oxyde de carbone. I. L'influence de la nature du support vers les propriétés des catalyseurs de nickel.** 1066

C. MANOLIU, D. MĂNOIU, P. GH. ZUGRĂVESCU , I. OLARU
**Les propriétés diélectriques des zéolits et des catalyseur zéolitiques I** 1072

N. ENE
**La dépendence des potentiels redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ et $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ de nature chimique du électrolyte qui contient chlorures alcalins et alcalino- terreux** 1076

A. DOBROVICESCU
**Installation cryogènique de réfrigération de tipe Claude. L'optimisation d'échelon de lamination** 1081

G. TUDORACHE, M. BELCU , M. I. IONIȚĂ
**L'écartement récupératif du vanadium qui se trove dans les eaux résiduaires thermo-électriques** 1091

D. RĂZUȘ, D. OANCEA, N.I. IONESCU ,V. GOȘA
**L'éxpositivité des mixtures gazeuses. Paramètres caracteristiques** 1097

I. MARTONY, A. NIMARA , E. PRINCZ
**La détermination polarographique du U(IV) et U(VI) en présence d'EDTA qui se trouve dans les oxydes et les sels d'uranium** 1105

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

# INHALT

C. LEONTE
**Constantin V. Gheorghiu (1894-1956) 100 Jahre vom Geburtstag** 1041

M. PETROVANU
**Constantin V. Gheorghiu - Wissenschaftler-Schulbegrunder** 1043

M. NĂNESCU
**Huldigung der Proffesor Constantin V. Gheorghiu auf dem Chemiemuseum "Petru Poni"-Iași** 1045

C. DELEANU, C. ENACHE, M.T. CĂPROIU, G. CORNILESCU, A. HÎRTOPEANU
**Methylestere der Fettsäuren. Etalonverbindungen für das Signalzuschreiben in den Hochauflösungsspektren der essbaren Öle** 1046

P. PETROV, R. PALEA, I. BOC, I. MACARIE
**Experimentalstudium betrenfend die Chlorierungsreaktion des *o*-Toluidinchlorhydrat** 1053

L. PAPAHAGI, I. PONORAN, V. PĂRĂUȘANU
**Studium der Oxidation von *n*- Alkanen in flüsiger Phase mit MoleKülsauerstoff in der Gegenwart von synergetischen Katalysatorengemischen** 1057

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, T. DEHELEAN
**Blutersätz - Emulsionen auf der Grundlage von organischen Fluorverbindungen II** 1062

I. UDREA, D. CRIȘAN, Y. HOURIEH
**Die Methankonversion zum Kohlendioxid I. Der Einfluss der Trägerbeschaffenheit auf die Eigenschaften der Nichelkatalysatoren** 1066

C. MANOLIU, D. MĂNOIU, P. GH. ZUGRĂVESCU, I. OLARU
**Die dielektrischen Eigenschaften einiger Zeolithen und zeolithischen Katalysatoren I** 1072

N. ENE
**Die Abhängigkeit der $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ und $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ Redoxpotentiale von der chemischen Beschaffenheit des geschmolzenen Elektrolyts bestehend aus Alkali-und Alkalierdchloriden Elektrolyts** 1076

A. DOBROVICESCU
**Tiefkühlanlage der Type Claude. Die Optimierung der Drosselungsstufe** 1081

G. TUDORACHE, M. BELCU, M. I. IONIȚĂ
**Entfernung und Rückgewinnung von Vanadium aus dem Abwasser der thermoelektrischen Zentralen** 1091

D. RĂZUȘ, D. OANCEA, N.I. IONESCU, V. GOȘA
**Explosivität der Gasgemische. Charakteristische Parameter** 1097

I. MARTONY, A. NIMARA, E. PRINCZ
**Die polargraphische Bestimmung von U (IV) und U (VI) in Uranoxiden und sälzen in Gegenwart von EDTA** 1105

**Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

# СОДЕРЖАНИЕ

К. ЛЕОНТЕ
**Константин В.Георгиу (1894-1956). 100 лет от рождения** 1041

М. ПЕТРОВАНУ
**Константин В.Георгиу.Учёный.Основатель школы** 1043

М. НЭНЕСКУ
**Выражение уважения к профессору Константин В.Георгиу,в Музей химии"Петру Пони"-Яаши** 1045

К. ДЕЛЕАНУ, К. ЭНАКЕ, М. КЭПРОЮ, Г. КОРНИЛЕСКУ, ХЫРТОПЕАНУ
**Металические эфиры жирных кислот. Эталонные соединения для сигналов из спектров RMN высокого разрешения пищевого масла** 1046

П. ПЕТРОВ, Р. ПАЛЕА, Й. БОК, И. МАКАРИЕ
**Опытное исследование реакции хлорирования хлористоводородного о-метил-анилина** 1053

Л. ПАПАХАДЖИ, И. ПОНОРАН, В. ПЭРЭУШАНУ
**Исследование окисления *n*-алканов в жидкой фазе с молекулярным кислородом в присутствии синергетических смесей катализаторов** 1057

Р. ВЫЛЧЕАНУ, Н. ВЫЛЧЕАНУ, Т. ДЕХЕДЕАНУ
**Заменители крови- эмульсии на основе фторированных органических соединений** 1062

И. УДРЕА, Д. КРИШАН, И. ХОУРИЕХ
**Конверсия метана с угарным газом. I. Влияние природы носителя на характеристиках никелевых катализаторов** 1066

К. МАНОЛИУ, Д. МЭНОЮ, П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ
**Диэлектрические характеристики нескольких зеолитов и цеолитных катализаторов I** 1072

Н. ЭНЕ
**Зависимость потенциалов $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ и $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ химической природы расплавлённого электролита образованный из щелочноземельных и щелочных хлоридов.** 1076

А. ДОБРОВИЧЕСКУ
**Холодильная криогенная установка типа Клода.Оптимизация степени дросселирования** 1081

Г. ТУДОРАКЕ, М. БЕЛКУ, М. Й.ИОНИЦЭ
**Рекуперативное удаление ванадия из сточных вод от тепловых электростанцией** 1091

Д. РЭЗУШЬ,Д. ОАНЧЕА, Н. Й.ИОНЕСКУ, В. ГОША
**Взрывчатость газовых смесейхарактерные параметры** 1097

Й. МАРТОНУ, А. НИМАРА, Э. ПРИНЦ
**Полярографическое определение U (IV) и U (VI) в присутствии EDTA из окисей и солей урана** 1105

**Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:**
**Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România**

CANDIANO LEONTE

# Constantin V. Gheorghiu (1894 - 1956)

## -100 de ani de la naştere-

Centenarul naşterii profesorului Constantin V. Gheorghiu, figură de prestigiu a chimiei româneşti, oferă un prilej de pioasă evocare a omului,dascălului şi cercetătorului care, timp ce aproape patru decenii, până la dispariţia sa prematură, a slujit cu râvnă şi entuziasm creator învăţământul ieşean.

Format la şcoala de chimie a Universităţii din Iaşi, a contribuit el însuşi la dezvoltarea - sub aspect didactic şi ştiinţific - a chimiei organice din acest centru universitar de tradiţie, afirmându-se totodată că un pasionat animator al vieţii ştiinţifice şi culturale a Iaşului.

Constantin V. Gheorghiu s-a născut la 25 octombrie 1894 în comuna Dolheşti din fostul judeţ Fălciu (astăzi judeţul Iaşi), ca fiu al lui Vasile Gheorghiu, funcţionar sătesc şi al Mariei Gheorghiu (născută Trifan).

A urmat şcoala primară în comuna natală, după care şi-a început studiile secundare la gimnaziul din Huşi, pe care l-a continuat la Liceul Naţional din Iaşi, unde a absolvit, în anul 1914, secţia reală.În climatul generos oferit de această remarcabilă şcoală de cultură generală elevul Constantin V. Gheorghiu a găsit terenul favorabil, din care avea să se dezvolte personalitatea bine cunoscută a viitorului om de ştiinţă şi cultură.

În toamna anului 1914 s-a înscris la secţia de fizică-chimie a Facultăţii de Ştiinţe de la Universitatea "Al. I. Cuza" din Iaşi, la care formarea sa profesională a beneficiat de existenţa unei solide şcoli de chimie, reprezentate de profesorii Petru Poni, Anastasie Obregia, căruia i-a fost discipol direct, Petru Bogdan, Nicolae Costăchescu, figuri ilustre ale învăţământului chimic românesc.

Studiile universitare au cuprins intervalul 1914-1920, cu o întrerupere de aproape doi ani (între 1916 şi 1918), timp în care tânărul ofiţer Constantin V. Gheorghiu, combatant în războiul de întregire a ţării, s-a aflat pe front, unde a şi fost rănit. Acest episod semnificativ din viaţa sa, pe care schiţele biografice din ultimele decenii erau nevoite să-l eludeze, aveau, fără îndoială, să-l susţină moral mai târziu, în atmosfera sufocantă în care se exercitau presiunile unei ideologii nefaste, ce atenta la însăşi fibra cea mai intimă a naţiunii. La sfârşitul războiului i s-au conferit, prin Înalte Decrete Regale, importante distincţii militare, între care: Ordinul "Coroana României" în gradul de cavaler cu panglica de Virtute Militară "pentru curajul cu care a condus unitatea în tot cursul campaniei în luptele susţinute de regiment, precum şi zelul depus în organizarea sectoarelor şi instruirea oamenilor în perioada de reorganizare (1916-1917)", "Crucea Comemorativă a războiului 1916-1918" cu baretele: Ardeal, Carpaţi, Mărăşti, Tg. Ocna.

După revenirea la facultate şi încheierea studiilor universitare şi-a susţinut, în anul 1920, examenul de licenţă. Remarcat de profesorul Anastasie Obregia şi apreciat de acesta ca element valoros, fusese reţinut, încă de pe când era student (1919), ca preparator la catedra de chimie organică. În acest cadru prielnic, ca discipol, colaborator apropiat şi continuator al magistrului său, Constantin V. Gheorghiu şi-a închinat viaţa, până la sfârşit, nobilei profesiuni de dascăl şi cercetător.

În anul 1923 s-a căsătorit cu Margareta Atanasiu, distinsă profesoară de fizică şi chimie. Fiul său, dr. ing. Octav Gheorghiu, este un reputat specialist în fizică.

Sub conducerea lui Anastasie Obregia şi-a pregătit şi susţinut cu succes doctoratul (1927) cu teza "Acţiunea izosulfocianaţilor asupra oximelor". În anul 1932, a susţinut examenul de docenţă în specialitatea chimie organică, după care, în perioada octombrie 1932-septembrie 1933, a beneficiat de o bursă de adâncire a

Prof. dr. CANDIANO LEONTE, Universitatea " Al. I. Cuza" Iaşi.

specializării în chimia organică, la Collège de France. A fost membru al Societății Chimice Germane (din 1930) și al Societății Chimice din Franța (din 1938). În 1937 a devenit membru titular al Academiei de Științe din România.

A parcurs toate treptele ierarhice didactice până la aceea de profesor titular (1937), preluând, după retragerea la pensie (în același an) a prof. Anastasie Obregia, conducerea catedrei de chimie organică, pe care a onorat-o cu abnegație, entuziasm și muncă susținută timp de aproape 20 de ani, fără a neglija nici una din responsabilitățile care-i reveneau în această calitate.

Din anul 1949, când s-a înființat la Iași filiala Academiei, a devenit colaborator și apoi șef de secție, inițiind și conducând cercetările de chimie organică la Institutul de Chimie "Petru Poni".

Constantin V. Gheorghiu a contribuit în mare măsură la consolidarea și dezvoltarea școlii de chimie organică de la Iași. Singur, dar mai ales în colaborare cu numeroși cercetători, pe care i-a grupat în jurul ideilor sale, a abordat și rezolvat importante probleme din diverse domenii de interes ale chimiei organice, activitate concretizată în aproape 70 de lucrări originale. Mulți din tinerii, care și-au elaborat sub conducerea sa tezele de doctorat, au continuat să-i rămână colaboratori apropiați.

În anul 1947 i s-a tipărit la Iași monografia "Coloranți organici", lucrare deosebit de apreciată în cercurile de specialitate din țară și din străinătate și care, la o nouă lectură, după aproape o jumătate de veac de la apariție, impresionează nu numai prin rigoarea științifică, dar și prin modernitatea ei.

Prin firea sa entuziastă, vioaie, optimistă și perseverentă a izbutit să imprime celor din jurul său, studenți sau colaboratori, un stil de muncă dinamic. Reușea să trezească în tineri interesul pentru știință și dragostea pentru munca creatoare, constituind pentru aceștia un exemplu viu de dăruire.

Dornic să ofere studenților un material de studiu vast și modern, își îmbogățea continuu conținutul cursului cu noile realizări ale chimiei organice. Mărturie stau în acest sens nenumăratele adnotări la textele deja redactate, ca și deosebirile notabile dintre cursul de chimie organică litografiat în 1938 și cel reeditat în 1955-1956 (în ambele optând pentru tratarea materiei după clasificarea tradițională a compușilor organici în seriile alifatică și aromatică). Prelegerile sale erau întotdeauna însoțite de experiențe demostrative, pe care le îmbogățea de la an la an. La lucrările de laborator, descinderea sa printre studenți era întâmpinată cu respect și emoție. Examenele, desfășurate în plenul grupei, solicitau participarea tuturor studenților la dezbaterea temelor puse în discuție.

Documentele de arhivă ni-l arată preocupat de îmbunătățirea organizării și dotării laboratoarelor și bibliotecii.

Profesorul Constantin V. Gheorghiu era animat de o vie dorință de a contribui la o largă răspândire a cunoștințelor științifice, aspirație ce și-a găsit expresia în diferite articole de documentare științifică și de popularizare, broșuri, conferințe, dar mai ales în conducerea, cu deosebită râvnă și pricepere, alături de acad. Ștefan Procopiu, prietenul său de o viață, a revistei științifice "Vasile Adamachi". (Se cuvine a fi semnalată aici inițiativa binevenită a unui grup de universitari ieșeni, prin ale căror eforturi a devenit posibilă nașterea într-o serie nouă, începând cu anul trecut, a acestei reviste de tradiție, care asigură o legătură necesară între învățământul de cultură generală și cel superior).

Dar meritul cel mai de seamă al lui Constantin V. Gheorghiu constă, după cum se sublinia într-o lucrare consacrată figurilor de chimiști români, în acțiunea sa neobosită pentru crearea unui corp de cercetători bine formați, în îndrumarea lor permanentă. Astfel, s-a putut constitui un mediu prielnic pentru dezvoltarea unei cercetări științifice valoroase în cadrul școlii de chimie organică din Iași.

În 1953 a primit "Ordinul Muncii", în 1955 a fost ales Membru Corespondent al Academiei, iar în 1957 i s-a decernat post-mortem titlul de laureat al Premiului de Stat pentru lucrările științifice din domeniul chimiei organice publicate în 1955.

Meritele profesorului Constantin V. Gheorghiu în toate planurile vieții universitare, culturale și științifice nu puteau fi, desigur, contestate. Cu toate acestea, perioada tulbure, care a urmat celui de al doilea război mondial, i-a marcat puternic ultimii ani de viață. Dovedind o mare probitate intelectuală, incompatibilă cu abdicarea de la adevărul științific, Constantin V. Gheorghiu a refuzat cu demnitate să ia parte, în ciuda presiunilor oficiale, la campania ideologică declanșată în anii '50 împotriva teoriei rezonanței.

Moartea sa neașteptată, nu străină de aceste frământări, l-a răpus la 16 februarie 1956, în plină putere creatoare și a însemnat o grea pierdere pentru toți cei care l-au cunoscut și apreciat. Colaboratorilor săi direcți, obișnuiți cu prezența sa zilnică în mijlocul lor până la orele târzii ale serii, lipsa magistrului de la catedră le apărea, încă mult timp după aceea, ca incredibilă. Laboratoarele catedrei cunoșteau însă în continuare animația și atmosfera de lucru cu care îi obișnuise în timpul vieții sale.

Personalitatea sa seniorală s-a impregnat puternic în memoria celor care l-au cunoscut. La atâtea decenii de la dispariția sa fizică, puțini au mai rămas aceia care îl pot evoca în realitatea vie a omului, așa cum a fost. Conversația cu cei din jur, de lucrul cărora se interesa zilnic, era binevoitoare și decurgea în marginile preocupărilor profesionale, fiind străină de familiarismul ieftin. Mustrările sale erau blajine, dar ferme și nu cuprindeau nici o nuanță jignitoare. Reflexul acestei atitudini era profundul respect cu care era înconjurat.

"*Non omis moriar*" spunea Horațiu. Într-adevăr, spiritul profesorului, simțit ca o prezență tutelară, a continuat să călăuzească pașii celor care s-au străduit să-i urmeze exemplul și să-i continue opera.

MAGDA PETROVANU

# Constantin V. Gheorghiu.

## Om de știință, fondator de școală

Anastasie Obregia și Constantin V. Gheorghiu sunt fondatorii școlii ieșene de Chimie Organică

Cercetător entuziast, Constantin V. Gheorghiu, alături de colaboratorii săi, a inițiat la Iași domenii de cercetare care dăinuie și astăzi.

Pasiunea nepotolită pentru cercetarea științifică, care nu l-a părăsit toată viața își are obârșia în trainica convingere a conștiinței sale că are ceva nou de descoperit și de spus, că poate adăuga ceva la cunoștințele epocii, putând fi în acest fel folositor semenilor săi și contribuind la îmbogățirea tezaurului științei românești. Pe de altă parte, prof. Constantin V. Gheorghiu era mereu preocupat de a-și îmbogăți cursul cu cele mai noi descoperiri ale științei universale din vremea sa, dar și introducând date noi și dezvoltând capitole strâns legate de domeniile sale de cercetare.

Cele două laturi ale personalității sale, profesorul și cercetătorul, se îmbinau într-o complementaritate armonioasă.

În primele sale cercetări cu caracter original, profesorul Constantin V. Gheorghiu s-a ocupat cu sinteza omologilor oxidului de mesitil, cu studiul acțiunii izotiocianaților asupra oximelor, cu unii derivați ai desoxibenzoinei, precum și cu studiul reacției de condensare a benzaldehidei cu metil-izobutil-cetona

În cadrul lucrării de doctorat (1927) intitulată: "Acțiunea izotiocianaților asupra oximelor" el studiază, în mod amănunțit, complicatele reacții, ce au loc între izotiocianații de fenil, de *orto* și *para* - tolil și aldoximele și cetoximele. Prin meticuluase metode analitice identifică o serie de produși rezultați din descompunerea și autooxidarea combinațiilor de adiție formate într-o fază anterioară. Prin analiza atentă a tuturor faptelor experimentale, Constantin V. Gheorghiu ajunge la concluzia unui mecanism comun, în trei trepte, atât pentru aldoxime, cât și pentru cetoxime. Investigații laborioase privitoare la acțiunea unor izotiocianați asupra benzaldoximei simple sau divers substituite l-au condus la interesanta observație că, în cazul oximei aldehidei *o*-amino-benzoice, tioureea, care se formează, se ciclizează spontan, conducând la o structură chinazolinică. Acest studiu cu importante implicații de ordin teoretic a fost extins asupra unei game variate de produși.

Împreună cu colaboratorii și elevii săi C.H. Budeanu și E. Budeanu, aduce noi date asupra mecanismului reacției dintre izotiocianați și oxime. Astfel, printre altele, face observația interesantă că, în unele cazuri, agentul izotiocianic joacă același rol ca și agenții, care determină transpoziția Beckmann a oximelor.

Studiile asupra comportării izotiocianaților de benzoil în acest tip de reacții conduc și ele la constatarea că, spre deosebire de alți izotiocianați, acesta din urmă, în prezența oximelor, conduce la alt tip de produși. Din izotiocianatul de benzoil și aldoximă se obține benzamidă, oxisulfură de carbon și nitrili, în timp ce cetoximele conduc la benzoil-uree, cetona respectivă și sulf.

Aplicarea acestor reacții la camfor-oximă conduce la observația că această cetoximă se comportă neașteptat; prin ruperea ciclului formează nitrili, ca și aldoximele studiate până atunci.

Mecanismul în trepte al reacției dintre izotiocianați și oxime, imaginat de Constantin V. Gheorghiu, își găsește confirmarea prin izolarea și identificarea produsului de adiție al izotiocianatului de benzoil la mentonoximă. Acest fapt experimental nu rămâne singular, ci studiind acțiunea izotiocianatului de *p*-fenil-azofenil asupra oximelor, Constantin V. Gheorghiu și E. Rucinschi reușesc să obțină, de asemenea, produși de adiție stabili.

Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU. Universitatea " Al. I. Cuza" Iași.

Lucrările efectuate asupra comportării oximelor sub acțiunea izotiocianaților reprezintă un studiu multilateral și complet prin care prof. Constantin V. Gheorghiu și elevii săi au adus cea mai importantă contribuție pe plan mondial.

De altfel, o parte din rezultatele acestor lucrări sunt înserate în capitolul privind oximele din tratatul "Methoden der Organischen Chemie" Houben-Wely, vol 10 1/4 - 1968 (Compuși cu azot).

Un alt domeniu de cercetare abordat de prof. Constantin V. Gheorghiu a fost acela al fototerapiei semicarbazonelor și fenilhidrazonelor cetonelor nesaturate. Aceste cercetări au plecat de la observația că semicarbazona α - benzoil - metil - izobutil - cetonei devine galben intens la lumină difuză și că pierde coloratia la lumina solară. Se petrece un fenomen de fototerapie inversă pe care prof. Constantin V. Gheorghiu l-a studiat împreună cu B. Arventiev și V. Matei. Autorii ajung la concluzia că fenomenul amintit se datorează unei repartiții deosebite a electronilor π în cele două forme fototropice.

Pasionat de cercetările privind fenomenele de fototropie, prof. Constantin V. Gheorghiu lărgește domeniul investigațiilor sale, căutând să găsească noi relații între structura chimică și apariția acestui intersant fenomen fizic.

Continuând cercetările privind fototropia, prof. Constantin V. Gheorghiu a ales unii derivați ai tetrahidrochinazolinei și tio-2-tetrahidrochinazolinei. Unele combinații de acest tip, la încălzire ușoară în solvenți organici, prezintă colorații intense variind de la roșu la violet, fenomen căruia prof. Constantin V. Gheorghiu i-a dat o interpretare bazată pe posibilitatea deschiderii ciclului chinazolinic la nivelul legăturilor carbon-azot, cu apariția unui dipol. În mod analog este explicat fenomenul de halocromie al acestor compuși în prezența acizilor tari. Pentru verificarea acestui punct de vedere prof. Constantin V. Gheorghiu împreună cu Lucia Manolescu și Leonia Crivăț extind studiul asupra unui număr mare de derivați chinazolinici. În aceste lucrări se arată că substituirea unui radical acrilic în poziția 4 a ciclului chinazolinic favorizează deciclizarea, iar apariția culorii este strâns legată de formarea unei structuri dipolare, care a fost dovedită și prin determinări de constantă dielectrică.

Un alt domeniu pe care prof. Constantin V. Gheorghiu l-a abordat cu succes a fost acela al formazanelor și sărurilor de tetrazoliu.

În colaborare cu Magda Petrovanu sintetizează un număr mare de noi formazane și săruri de tetrazoliu reușind să aducă contribuții interesante asupra legăturii dintre structura și proprietățile fizico-chimice ale acestor heterocicli cu azot. Autorii au scos în evidență proprietatea complexantă a formazanilor față de unele metode bivalente.

Prin oxidarea formazanelor s-au obținut săruri de tetrazoliu incolore, care pot fi utilizate ca indicatori biologici de reducere.

Începând cu anul 1950, prof. Constantin V. Gheorghiu consacră o mare parte a activității sale științifice problemei obținerii și studiului combinațiilor organice de sinteză înzestrate cu activitate tuberculostatică.

Căutând să acopere o cât mai mare întindere a acestui domeniu, prof. Constantin V. Gheorghiu împreună cu C.H. Budeanu, Elena Budeanu, Leonia Crivăț, Magda Petrovanu și L. Mândășescu au sintetizat o serie de produși aparținând mai multor clase, urmărindu-se determinarea unor posibile legături între activitatea bacteriostatică și structură.

Astfel, prof. Constantin V. Gheorghiu și colaboratorii au sintetizat o serie de derivați și analogi ai acidului *para* amino-salicilic.

Alte cercetări, ce aveau drept scop obținerea de produse chimioterapice, s-au îndreptat spre sinteza unei grupe de tiosemicarbazone. Căutând, de asemenea, să lărgească domeniul combinațiilor tuberculostatice de sinteză, prof. Constantin V. Gheorghiu și Elena Budeanu au sintetizat o nouă serie de tiourei.

Extinzând cercetările în domeniul semicarbazonelor prof. Constantin V. Gheorghiu și S. Avramovici au studiat reacția de ciclizare a tiosemicarbazonelor sub acțiunea acizilor α-halogenați.

Activitatea științifică a prof. Constantin V. Gheorghiu s-a întregit prin publicarea unei monografii intitulate "Coloranți organici", tratat mult apreciat în țară și străinătate și pentru care i s-a decernat, post-mortem, Premiul de Stat.

Pe drept cuvânt se poate spune că, în calitate de profesor, șef de școală, prof. Constantin V. Gheorghiu a desfășurat o activitate prodigioasă contribuind, prin exemplul său de dăruire și entuziasm în slujba științei românești, la ridicarea unui mare număr de colaboratori distinși, care s-au străduit să-i urmeze pilda, să-i continue activitatea contribuind, la rândul lor, la propășirea chimiei în România și în lume.

# Cronică

MONICA NĂNESCU

## OMAGIEREA PROFESORULUI C.V. GHEORGHIU LA MUZEUL CHIMIEI "PETRU PONI" - IAȘI

Personalitatea profesorului Constantin V. Gheorghiu a fost evocată la Muzeul Chimiei "Petru Poni" din Iași, cu prilejul deschiderii expoziției omagiale de documente, cărți de specialitate, fotografii, corespondență, aparatură și ustensile de laborator, diplome și medalii, oferită pentru prima dată publicului vizitator într-un cadru muzeal, la 25 octombrie 1994.

Realizarea expoziției a fost posibilă în urma unei importante donații făcută muzeului de dr. ing. Octav Gheorghiu, fiul prof. Constantin V. Gheorghiu (care a onorat cu prezența domniei-sale evenimentul sus-amintit), cu contribuția cadrelor didactice de la Facultatea de Chimie a Universității "Al. I. Cuza" din Iasi, precum și a specialiștilor de la Muzeul Politehnic - Iași din cadrul Complexului Muzeal Național "Moldova".

Opera științifică a savantului a fost prezentată de prof. univ. dr. doc. Magda Petrovanu (Facultatea de Chimie, Iași), care a reliefat contribuția adusă de prof. Constantin V. Gheorghiu în domeniul chimiei organice, evidențiind rezultatele cercetărilor efectuate de profesor în elucidarea mecanismelor de reacție dintre izosulfocianați și oxime, a clarificării fenomenelor de fototropie în special la semicarbazone și fenilhidrazone, precum și a cercetărilor efectuate în sintetizarea unor substanțe cu acțiune antituberculoasă.

Aspecte legate de activitatea didactică a savantului au fost prezentate de prof. univ. dr. Candiano Leonte, care a conturat personalitatea acestei prestigioase figuri a chimiei românești, subliniind factorii decisivi, care au condus la formarea și desăvârșirea ca specialist în domeniul chimiei organice a lui C.V. Ghoerghiu, evidențiind influența avută, la timpul respectiv, a climatului cultural și a mediului științific în care, personalitatea celui omagiat, a putut să găsească drumul către satisfacțiile depline ale lucrului bine gândit și realizat, atât în viața universitară, cât și în existența personală.

Ca o discretă aducere aminte a dragostei pe care o purta prof. Constantin V. Gheorghiu armoniei sunetelor, un grup de studenți de la Academia de Arte "George Enescu" a susținut un recital de chitară clasică.

Evenimentul expozițional și cultural găzduit de Muzeul Chimiei "Petru Poni"se înscrie firesc în suita de comemorări ale unor oameni de seamă ai chimiei românești, a căror amintire va dăinui în flacăra nestinsă a științei, a spiritului inovator, a gustului pentru frumusețea descoperirii tainelor lumii ce ne înconjoară.

CĂLIN DELEANU
CLAUDIA ENACHE
MIRON T. CĂPROIU
GABRIEL CORNILESCU
ANCA HÎRTOPEANU

# Esteri metilici ai acizilor graşi

## Compuşi etalon pentru atribuţia semnalelor în spectrele RMN de rezoluţie înaltă ale uleiurilor comestibile

C.Z.: 542. 951. 3 : 543. 422

*$^{1}$H-and $^{13}$C-NMR for saturated, unsaturated and polyunsaturated methyl esters of fatty acids are presented. Signal assignments and general features of the spectra are discussed.*

În chimia alimentară tehnicile RMN de rezoluţie joasă sunt metode analitice de rutină, în vreme ce spectroscopia RMN de rezoluţie înaltă este încă privită exclusiv ca o metodă de cercetare.

Unul dintre domeniile în care protocoalele analitice bazate pe RMN de rezoluţie înaltă au şanse să fie acceptate pe scară largă în anii ce vin, ca o alternativă la metodele clasice de analiză în chimia alimentară este acela al uleiurilor comestibile. Studii anterioare [1-2] au demonstrat, atât puterea analitică a metodei (de exemplu posibilitatea de a determina distribuţia acizilor graşi în cele două poziţii marginale sau cea centrală ale trigliceridei), cât şi avantajul eliminării prelucrării iniţiale a probei (care în cazul cromatografiei de gaze constă în saponificare urmată de esterificare).

În contextul interesului crescut pentru această metodă analitică comodă [13-15], atribuirea semnalelor RMN ale lanţurilor de acizi graşi este o condiţie esenţială pentru alegerea semnalelor optime care să fie integrate.

În această lucrare se prezintă atribuţia semnalelor în spectrele $^{1}$H- şi $^{13}$C-RMN ale esterilor metilici ai unor acizi graşi aleşi ca model pentru trigliceridele acizilor graşi.

### Partea experimentală

Compuşii **1-17** sunt probe comerciale. Compuşii **1** [CAS Registry Number 106-70-7], **2** [106-73-0], **3** [111-11-5], **4** [1731-84-6], **5** [110-42-9], **6** [1731-86-8], **7** [111-82-0] şi **8** [124-10-7] sunt produşi de PolyScience Corporation IL şi au fost folosiţi fără purificare prealabilă. Compusul **9** [112-39-0] este produs de către PolyScience Corporation IL sub forma unei soluţii 10% în etilbenzen. Înainte de prepararea soluţiei în cloroform deuterat etilbenzenul a fost evaporat la vid. Compuşii **10** [1120-28-1], **11** [929-77-1], **12** [2442-49-1], **13** [2462-84-2], **14** [112-62-9], **15** [1120-34-9], **16** [112-63-0] şi **17** [301-00-8] sunt produşi Merck şi au fost folosiţi fără purificare prealabilă.

Spectrele RMN au fost înregistrate pe un spectrometru de tipul Varian Gemini-300 multinuclear la 300,075 MHz pentru nucleii $^{1}$H şi 75,462 MHz pentru $^{13}$C. Probele au fost preparate în tuburi de 5 mm de tipul Norell 507 sub forma unei soluţii 1% sau 50% în volume în cloroform deuterat pentru spectrele $^{1}$H-, respectiv $^{13}$C-RMN. Pentru spectrele bidimensionale a fost folosită aceeaşi concentraţie ca şi pentru spectrele $^{13}$C-RMN.

Spectrele $^{1}$H-RMN au fost înregistrate cu 16 tranzienţi folosind pulsuri de 45°, timpi de achiziţie de 2 s şi ferestre spectrale de 2,6 KHz.

Spectrele $^{13}$C-RMN rapide au fost înregistrate cu 1024 tranzienţi folosind pulsuri de 30°, timpi de achiziţie de 0,8 s, ferestre spectrale de 15 KHz şi decuplare neselectivă a nucleilor $^{1}$H cu secvenţa Waltz-16.

Ing. CĂLIN DELEANU, fiz. CLAUDIA ENACHE, dr. ing. MIRON T. CĂPROIU, fiz. GABRIEL CORNILESCU şi ing. ANCA HÎRTOPEANU, Academia Română, Institutul de Chimie Organică "Costin D. Neniţescu"

Spectrele $^{13}C$-RMN cantitative au fost înregistrate în condiții similare celor rapide, dar au fost colectați numai 512 tranzienți, folosind o secvență Waltz-16 limitată la perioada anterioară achiziției pentru reducerea efectelor NOE, și introducând o perioadă de relaxare de 20 s după cea de achiziție.

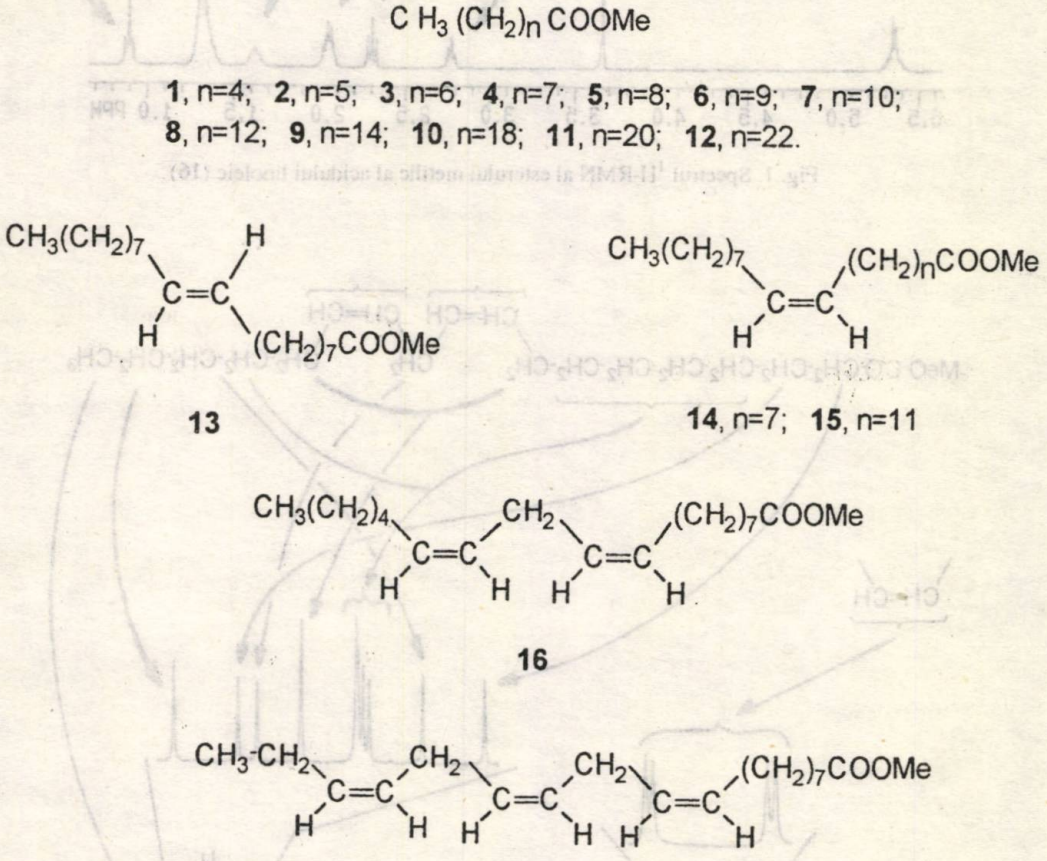
Spectrele H-C COSY au fost înregistrate folosind secvența pusă la dispoziție de firma producătoare a spectrometrului și descrisă în literatură [16-18].

Spectrele Long Range H-C COSY au fost înregistrate cu o secvență COSY, care a fost modificată conform literaturii existente [19].

**Rezultate și discuții**

*Compușii model*

Au fost studiați esterii metilici ai următorilor acizi grași: hexanoic (caproic) (C6:0) (**1**), heptanoic (oenantic) (C7:0) (**2**), octanoic (caprilic) (C8:0) (**3**), nonanoic (pelargonic) (C9:0) (**4**), decanoic (capric) (C10:0) (**5**), undecanoic (hendecanoic) (C11:0) (**6**), dodecanoic (lauric) (C12:0) (**7**), tetradecanoic (miristic) (C14:0) (**8**), hexadecanoic (palmitic) (C16:0) (**9**), eicosanoic (arahidic) (C20:0) (**10**), docosanoic (behenic) (C22:0) (**11**), tetracosanoic (lignoceric) (C24:0) (**12**), *trans*-9-octadecenoic (elaidic) (C18:1 *trans*) (**13**), *cis*-9-octadecenoic (oleic) (C18:1 *cis*) (**14**), *cis*-13-docosenoic (erucic) (C22:1 *cis*) (**15**), *cis*-9-*cis*-13-octadecadienoic (linoleic) (C18:2 *cis*) (**16**) și *cis*-9-*cis*-12-*cis*-15-octadecatrienoic (linolenic) (C18:3 *cis*) (**17**).




*Aspecte generale ale spectrelor RMN*

Spectre tipice $^{1}H$- și $^{13}C$-RMN ale compușilor studiați sunt prezentate în figurile 1 și 2 pentru cazul esterului **16**. Astfel, în spectrul $^{1}H$-RMN (fig. 1) se pot distinge ușor semnalele protonilor grupei MeO (3,66 ppm, s) celor două legături duble (5,25-5,45 ppm, m) grupei $CH_2$ din poziția α față de grupa COO (2,30 ppm, t) grupei $CH_2$ din poziția β față de COO (1,62 ppm, cvintet larg), grupei $CH_2$ care separă cele două legături duble (2,77 ppm, t), celor două grupe $CH_2$ care flanchează sistemul legăturilor duble (2,00-2,10 ppm, m) și al grupei $CH_3$ marginale (0,89 ppm, triplet deformat). Toate celelalte grupe $CH_2$ apar sub

forma unui siglet larg la 1,31 ppm. Spectrele $^1$H-RMN ale compușilor **1-17** sunt similare. Prezența sau absența unora dintre semnalele descrise, ca și variații ale integralelor acestor semnale indică prezența sau absența legăturilor duble ca și numărul grupelor $CH_2$ din lanțul hidrocarbonat. Tabelul 1 prezintă deplasările chimice din spectrele $^1$H-RMN ale compușilor studiați.

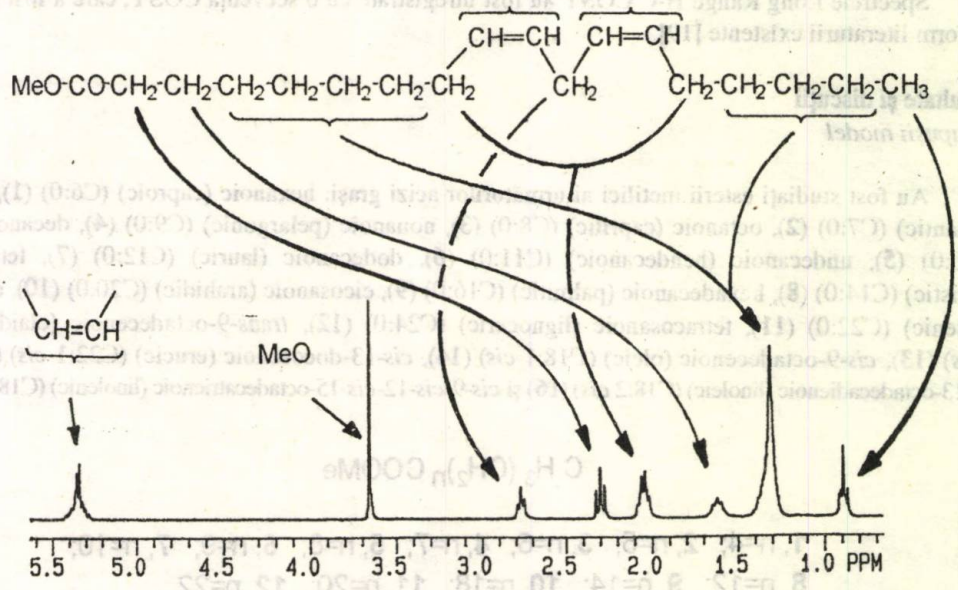



Fig. 1. Spectrul $^1$H-RMN al esterului metilic al acidului linoleic (**16**)

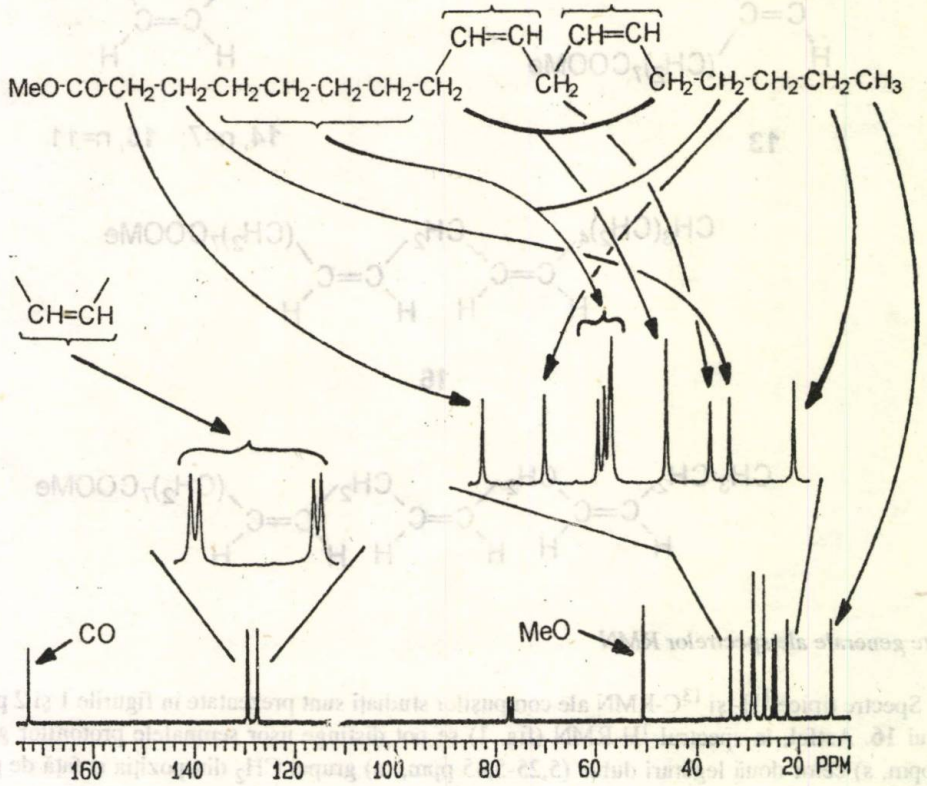



Fig. 2. Spectrul $^{13}$-C-RMN al esterului metilic al acidului linoleic (**16**)

Deşi tipul de acid gras poate fi uşor determinat din spectrul $^1$H-RMN, utilitatea acestor spectre, pentru amestecuri de acizi graşi, este relativ limitată. Suprapunerea semnalelor grupelor similare aparţinând unor tipuri diferite de acizi graşi reduce utilitatea spectrelor $^1$H-RMN la o imagine mai mult calitativă asupra amestecului.

Un spectru tipic $^{13}$C-RMN este prezentat în figura 2 pentru cazul aceluiaşi ester (**16**). Pot fi distinse cinci zone principale în spectrul $^{13}$C-RMN. Semnalul grupei COO la 174 ppm, zona legăturilor duble între 125-132 ppm, grupa MeO la 51 ppm, grupele $CH_2$ între 19-35 ppm şi grupa $CH_3$ terminală la 14 ppm.

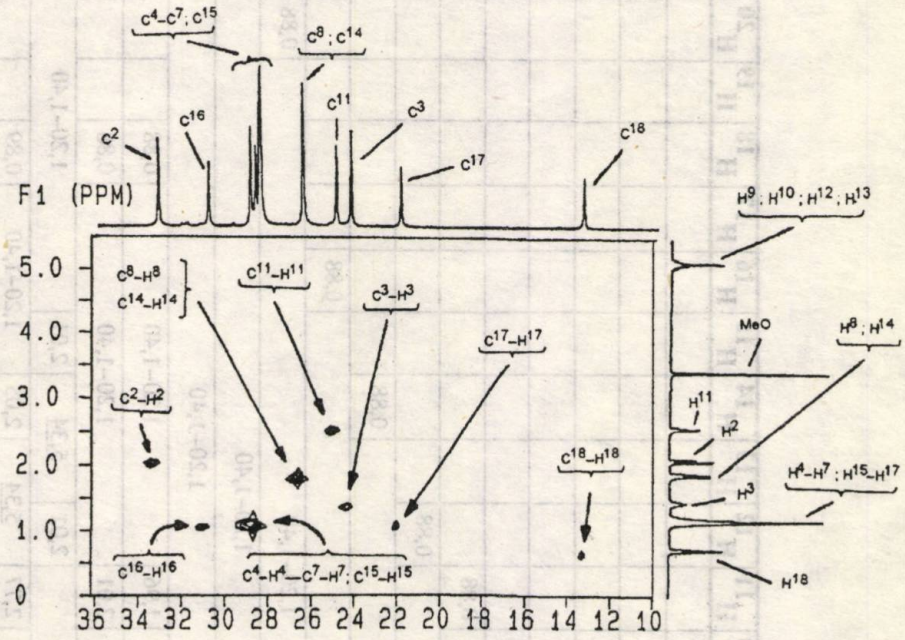



Fig. 3. Detaliu din spectrul H-C COSY al esterului metilic al acidului linoleic (**16**)

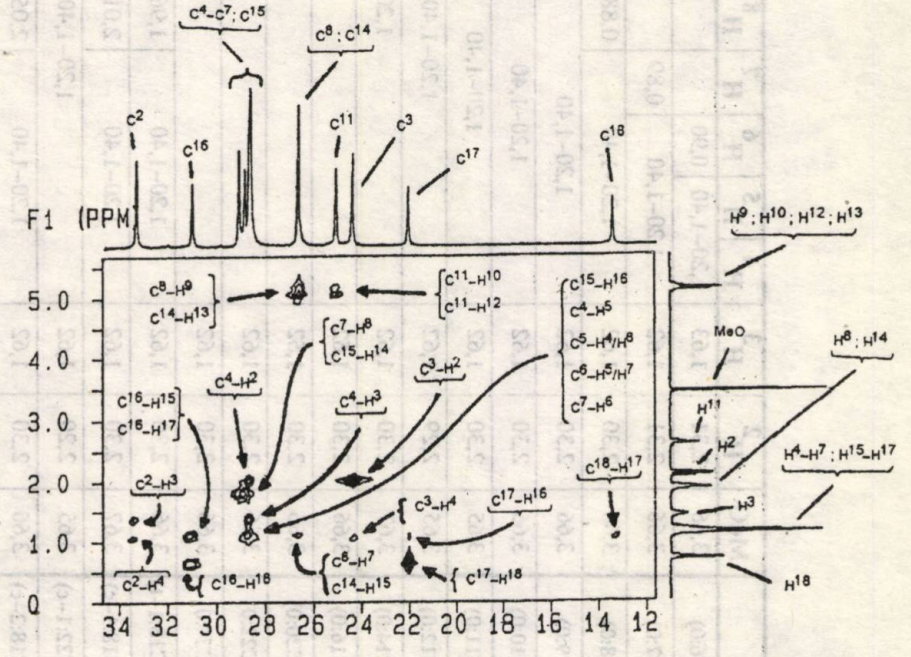



Fig. 4. Detaliu din spectrul Long Range H-C COSY al esterului metilic al acidului linoleic (**16**)

**Tabelul 1**

SPECTRELE $^1$H-RMN ALE COMPUȘILOR **1-17** ÎN CLOROFORM DEUTERAT

DEPLASĂRILE CHIMICE SUNT EXPRIMATE ÎN ppm CA VALORI δ ȘI SUNT REFERITE LA TMS CA STANDARD INTERN. DEPLASĂRILE CHIMICE ALE PROTONILOR APARȚINÂND LEGĂTURILOR DUBLE SUNT SUBLINIATE

| | MeO | $H^2$ | $H^3$ | $H^4$ | $H^5$ | $H^6$ | $H^7$ | $H^8$ | $H^9$ | $H^{10}$ | $H^{11}$ | $H^{12}$ | $H^{13}$ | $H^{14}$ | $H^{15}$ | $H^{16}$ | $H^{17}$ | $H^{18}$ | $H^{19}$ | $H^{20}$ | $H^{21}$ | $H^{22}$ | $H^{23}$ | $H^{24}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** (C6:0) | 3,66 | 2,31 | 1,63 | 1,20–1,40 | | 0,90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **2** (C7:0) | 3,66 | 2,31 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | 0,89 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **3** (C8:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | 0,88 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **4** (C9:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | 0,88 | | | | | | | | | | | | | | | |
| **5** (C10:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | 0,88 | | | | | | | | | | | | | | |
| **6** (C11:0) | 3,65 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | 0,88 | | | | | | | | | | | | | |
| **7** (C12:0) | 3,65 | 2,29 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | 0,88 | | | | | | | | | | | | |
| **8** (C14:0) | 3,67 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | | | 0,88 | | | | | | | | | | |
| **9** (C16:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | | | | | 0,88 | | | | | | | | |
| **10** (C20:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | | | | | | | | | 0,88 | | | | |
| **11** (C22:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,88 | | |
| **12** (C24:0) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,88 |
| **13** (C18:1-t) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | 1,96 | 5,38 | | 1,96 | 1,20–1,40 | | | | | | 0,88 | | | | | | |
| **14** (C18:1-c) | 3,67 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | 2,01 | 5,35 | | 2,01 | 1,20–1,40 | | | | | | 0,88 | | | | | | |
| **15** (C22:1-c) | 3,65 | 2,29 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | | | | | 2,01 | 5,34 | | 2,01 | 1,20–1,40 | | | | | | 0,88 | | |
| **16** (C18:2-c) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | 2,05 | 5,36 | | 2,77 | 5,34 | | 2,05 | 1,20–1,40 | | | 0,89 | | | | | | |
| **17** (C18:3-c) | 3,66 | 2,30 | 1,62 | 1,20–1,40 | | | | 2,05 | 5,35–5,37 | | 2,80 | 5,35–5,37 | | 2,80 | 5,35–5,37 | | 2,08 | 0,97 | | | | | | |

**Tabelul 2**

SPECTRELEL $^{13}C$-RMN ALE COMPUȘILOR **1-17** ÎN CLOROFORM DEUTERAT DEPLASĂRILE CHIMICE SUNT EXPRIMATE ÎN ppm CA VALORI δ ȘI SUNT REFERITE LA SEMNALUL $CDCl_3$ (77,00 ppm) CA STANDARD INTERN. DEPLASĂRILE CHIMICE ALE ATOMILOR DE CARBON APARȚINÂND LEGĂTURILOR DUBLE SUNT SUBLINIATE

| | MeO | CO$^1$ | C$^2$ | C$^3$ | C$^4$ | C$^5$ | C$^6$ | C$^7$ | C$^8$ | C$^9$ | C$^{10}$ | C$^{11}$ | C$^{12}$ | C$^{13}$ | C$^{14}$ | C$^{15}$ | C$^{16}$ | C$^{17}$ | C$^{18}$ | C$^{19}$ | C$^{20}$ | C$^{21}$ | C$^{22}$ | C$^{23}$ | C$^{24}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 51,11 | 173,98 | 33,81 | 24,46 | 31,14 | 22,14 | 13,64 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **2** | 51,42 | 174,31 | 34,15 | 25,01 | 28,93 | 31,56 | 22,57 | 14,05 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **3** | 51,19 | 174,07 | 33,92 | 24,83 | 28,81 | 28,98 | 31,53 | 22,46 | 13,87 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **4** | 51,09 | 173,95 | 33,87 | 24,79 | 28,99 | 28,99 | 29,08 | 31,66 | 22,47 | 13,84 | | | | | | | | | | | | | | | |
| **5** | 51,04 | 173,87 | 33,84 | 24,77 | 28,99 | 29,10 | 29,26 | 29,10 | 31,70 | 22,48 | 13,82 | | | | | | | | | | | | | | |
| **6** | 51,01 | 173,83 | 33,83 | 24,77 | 28,99 | 29,14 | 29,30 | 29,39 | 29,14 | 31,73 | 22,49 | 13,82 | | | | | | | | | | | | | |
| **7** | 50,93 | 173,70 | 33,78 | 24,74 | 28,97 | 29,09 | 29,28 | 29,42 | 29,42 | 29,15 | 31,73 | 22,47 | 13,78 | | | | | | | | | | | | |
| **8** | 51,35 | 174,26 | 34,11 | 24,96 | 29,15 | 29,24 | 29,43 | 29,57 | 29,62 | 29,63 | 29,62 | 29,32 | 31,90 | 22,66 | 14,06 | | | | | | | | | | |
| **9** | 51,37 | 174,31 | 34,12 | 24,96 | 29,15 | 29,24 | 29,44 | 29,65 | 29,65 | 29,65 | 29,65 | 29,65 | 29,65 | 29,34 | 31,91 | 22,67 | 14,07 | | | | | | | | |
| **10** | 51,42 | 174,34 | 34,11 | 24,96 | 29,15 | 29,26 | 29,45 | 29,60 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,37 | 31,93 | 22,69 | 14,11 | | | | |
| **11** | 51,34 | 174,25 | 34,12 | 24,97 | 29,17 | 29,25 | 29,45 | 29,59 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,69 | 29,35 | 31,93 | 22,67 | 14,07 | | |
| **12** | 51,38 | 174,31 | 34,13 | 24,98 | 29,17 | 29,26 | 29,45 | 29,59 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,70 | 29,36 | 31,93 | 22,69 | 14,08 |
| **13** | 51,33 | 174,21 | 34,08 | 24,94 | 28,91 | 29,10 | 29,16 | 29,29 | 32,52 | 130,45 | 130,18 | 32,57 | 29,64 | 29,54 | 29,47 | 29,10 | 31,88 | 22,65 | 14,05 | | | | | | |
| **14** | 51,37 | 174,24 | 34,10 | 24,96 | 29,09 | 29,13 | 29,31 | 29,31 | 27,16 | 129,74 | 125,99 | 27,22 | 29,77 | 29,68 | 29,52 | 29,13 | 31,90 | 22,67 | 14,07 | | | | | | |
| **15** | 51,17 | 173,39 | 33,94 | 24,85 | 29,07 | 29,18 | 29,22 | 29,22 | 29,37 | 29,46 | 29,53 | 29,53 | 27,10 | 129,70 | 129,70 | 27,10 | 29,68 | 29,68 | 29,46 | 29,22 | 31,83 | 22,59 | 13,97 | | |
| **16** | 51,34 | 174,19 | 34,08 | 24,94 | 29,11 | 29,11 | 29,32 | 29,57 | 27,18 | 130,00 | 127,87 | 25,63 | 128,01 | 130,17 | 27,18 | 29,11 | 31,51 | 22,54 | 14,00 | | | | | | |
| **17** | 51,20 | 174,01 | 33,93 | 24,80 | 28,98 | 28,98 | 28,99 | 29,44 | 27,07 | 130,06 | 127,61 | 25,49 | 128,11 | 128,11 | 25,40 | 126,99 | 131,75 | 20,42 | 14,11 | | | | | | |

Zonele grupelor COO (esteric) și CH (legăturile duble) sunt cel mai ușor de analizat. Din acest motiv cele mai multe studii RMN ale uleiurilor comestibile s-au concentrat asupra acestor semnale. În ciuda numărului relativ mic de semnale și a ușurinței în atribuirea lor la amestecuri, integrarea acestora este mai puțin exactă decât pentru celelalte semnale datorită, pe de o parte, timpilor de relaxare mari pentru grupele COO și, pe de altă parte, nevoii de mărire a rezoluției atât pentru semnalele COO, cât și pentru CH.

Dintre semnalele aparținând grupelor $CH_2$ unele pot fi atribuite fără ambiguitate. Astfel, cele patru semnale marginale din zona grupelor $CH_2$ sunt atribuite următoarelor grupe: 22,00-22,60 ppm semnalul ultimei grupe $CH_2$ din lanțul hidrocarbonat ($\alpha$ față de $CH_3$), 24,45-25,00 ppm a doua grupă $CH_2$ din catenă ($C^3$, $\beta$ față de COO), 31,10-31,95 ppm penultima grupă $CH_2$ din catenă ($\beta$ față de $CH_3$) și 33,80-34,14 ppm semnalul corespunzând primei grupe din catenă ($C^2$, $\alpha$ față de COO). Toate celelalte grupe $CH_2$ rezonează între 27,05-27,25 ppm. În cazul în care există legături duble în catenă, în spectrul $^{13}C$-RMN mai apar încă unul sau mai multe semnale tipice. Astfel, cele două grupe $CH_2$, care flanchează o legătură dublă *cis* sau un sistem format din mai multe legături *cis*, apar între 27,05-27,25 ppm. Dacă legătura dublă are configurația *trans*, aceste semnale sunt deplasate la aproximativ 32,5 ppm. Dacă o legătură dublă se află în poziția $\beta$ față de grupa $CH_3$ terminală, atunci ultima grupă $CH_2$ din catenă ($\alpha$ față de $CH_3$) apare la aproximativ 20 ppm în loc de 22 ppm cât este valoarea normală.

Pentru grupele $CH_2$ din mijlocul catenei la care (în funcție de lungimea catenei și tăria câmpului magnetic al spectrometrului) apar suprapuneri ale semnalelor au fost sugerate diferite atribuții la compuși înrudiți cu catene lungi saturate [20-21].

Pentru compușii **1-17** analizați ca soluții în cloroform deuterat, s-au atribuit experimental primele patru poziții din catenă ($C^1$-$C^4$) și ultimele trei poziții ($C^n$-$C^{n-2}$). Un exemplu de atribuție este prezentat pentru compusul **16**. Figurile 3 și 4 prezintă experimente H-C COSY și respectiv Long Range H-C COSY pentru acest caz. Spectrele complete $^{13}C$-RMN pentru compușii **1-17** sunt prezentate în tabelul 2. Pozițiile din mijlocul catenei au fost atribuite în acord cu regula stabilită de Bengsch [21].

## Concluzii

Atribuirea fără echivoc a mai multor semnale ale grupelor $CH_2$ în spectrele $^{13}C$-RMN ale esterilor acizilor grași saturați, mononesaturați și polinesaturați ar trebui să permită analiza cantitativă a amestecurilor acestor esteri sau a uleiurilor alimentare pe baza integrării exclusiv a semnalelor de tip $CH_2$. Integrarea semnalelor grupelor $CH_2$ în spectrele $^{13}C$-RMN se face cu precizie mai bună, decât în cazul semnalelor grupelor COO sau CH, atât problemele legate de timpii de relaxare, cât și cele legate de rezoluție, nefiind atât de critice.

***

Autorii mulțumesc Comisiei Europene pentru proiectul de cercetare ERBCIPECT 926128 care le-a permis să realizeze studiul descris în această lucrare și să se integreze în Acțiunea Concertată Nr. 1 FLAIR/QUEST și în programul COST 901.

C. Deleanu mulțumește D-nei Sarah Biffen pentru sprijinul oferit în cadrul inițiativei Spectroteam for Romania.

## Bibliografie

1. SCHAEFER, J. și STEJSKAL, E.O., J. Amer.Oil. Chem. Soc., **51**, 1974, p. 210
2. SCHAEFER, J. și STEJSKAL, E.O., J. Amer. Oil. Chem. Soc., **51**, 1975, p. 366
3. CHEN, S.-C., ELOFSON, R.M. și MacTAGGART, J.M., J. Agric. Food Chem., **27**, nr. 2, 1979, p. 435
4. WOLLENBERG, K.F., J. Amer. Oil Chem. Soc., **67**, nr. 8, 1990, p. 487
5. BONNET, M., DENOYER, C. și RENOU, J.P., Int. J. Food Sci.Tech., **25**, 1990, p. 399
6. BONNET, M. și RENOU, J.P., Analusis, **18**, 1990, p. 122
7. SACCHI, R., PAOLILLO, L., GIUDICIANNI, I. și ADDEO, F., Ital. J. Food Sci., **3**, nr. 4, 1991, p. 253
8. SACCHI, R., ADDEO, F., GIUDICIANNI, I. și PAOLOLLO, L., Ital. J. Food Sci., **4**, nr. 2, 1992, p. 117
9. WOLLENBERG, K., J. Amer. Oil Chem. Soc., **68**, nr. 6, 1991, p. 391
10. SACCHI, R., MEDINA, L., AUBOURG, S.P., ADDEO, F. și PAOLILLO, L., J. Amer. Chem. Oil Soc., **70**, nr. 3, 1993, p. 225
11. GUNSTONE, F.D., J. Amer. Oil Chem.Soc., **70**, nr. 4, 1993, p. 361
12. GAYDOU, E.M., RAMANOELINA, A.R.P., RASOARAHONA, J.R.E. și COMBRES, A., J. Agric. Food Chem., **41**, nr. 1, 1993, p. 64
13. SCOTTER, C., Food Technol. Int. Eu., 1991, p. 247
14. SCOTTER, C., Eu Food Drink Rev., nr. 2, 1993, p.82
15. DELEANU, C., HÎRTOPEANU, A., CĂPROIU, M.T. și SCOTTER, C., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 11, 1993, p. 941
16. BAX, A și MORRIS, G.A., J. Magn. Reson., **42**, 1981, p. 501
17. BAX, A., J. Magn. Reson., **53**, 1983, p. 512
18. RUTAR, V., J. Magn. Reson., **58**, 1984, p. 306
19. QUAST, M. J.,ZEKTZER, A.-S., MARTIN, G.E. și CASTLE, R.N., J. Magn. Reson., **71**, 1987, p. 554
20. BARTON II, F.E., HIMMELSBACH, D.S. și WALTERS, D.B., J. Amer. Oil Chem. Soc., **55**, 1978, p. 574
21. BENGSCH, E., PERLY, B., DELEUZE, C. și VALERO, A., J. Magn. Reson., **68**, 1986, p. 1

Intrat în redacție: 22 IX 1994

PAVEL PETROV
ROMULUS PALEA
IOAN BOC
IOAN MACARIE

# Studiu experimental privind reacția de clorurare a clorhidratului de *o*- toluidină

C.Z: 547. 552. 1

*The paper shows the experimental results of the hydrochloride chlorination reaction in acetic acid medium, in the $FeCl_3$ presence.*
*The influence various parameters have upon the chlorination process, in the 4-chlorine-2-aminotoluene hydrochloride production, is presented. The optimum molar ratio between the reagents and a variable temperature regime for a process maximum selectivity were established.*

Derivații clorurați ai *o*-toluidinei se utilizează drept baze diazotabile pentru sinteza unor coloranți azoici de developare, care au importante aplicații în vopsirea fibrelor celulozice. Dintre derivații clorurați ai *o*-toluidinei, 4-clor-2-aminotoluenul este utilizat în special pentru nuanța de roșu.

În scopul obținerii clorhidratului de 4-clor-2-aminotoluen, în literatură este descris un procedeu clasic în care, într-o primă etapă, *p*-toluidina este transformată în sulfat de *p*-toluidină, urmând faza de nitrare, la sulfat de 2-nitro-4-aminotoluen, diazotare, înlocuirea grupei diazo cu clor, reducerea nitroderivatului la 4-clor-2-aminotoluen și transformarea acestuia în clorhidrat [1].

4-Clor-2-aminotoluenul se poate obține și prin clorurarea clorhidratului de *o*-toluidină în suspensie în clorbenzen, urmată de eliberarea amestecului de amine și separarea lor prin distilare sub vid [2].

Deasemenea, prin clorurarea *o*-toluidinei în mediu de $H_2SO_4$ concentrat în intervalul de temperatură 40-100$^0$C se formează un amestec de 4-clor-2-aminotoluen și 6-clor-2-aminotoluen [3].

În această lucrare sunt analizate rezultatele studiului experimental de clorurare a clorhidratului de *o*-toluidină în mediu de acid acetic glacial, ca o posibilă variantă de obținere a 4-clor-2-aminotoluenului.

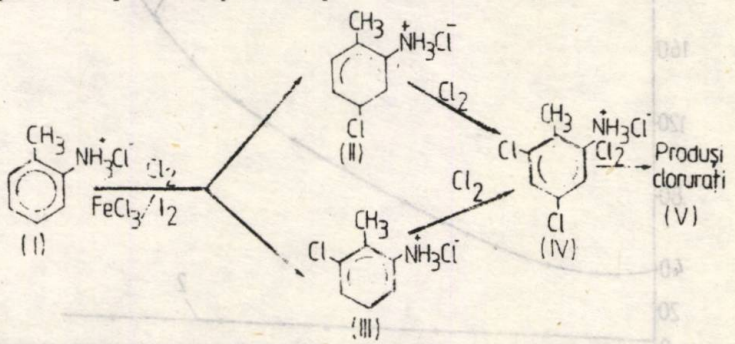
**Descrierea variantei de sinteză**

Într-o primă etapă s-a procedat la transformarea *o*-toluidinei în clorhidrat de *o*-toluidină prin barbotarea de HCl (g) în mediu de clorbenzen și separarea clorhidratului din suspensie.

În etapa următoare s-a trecut la clorurarea clorhidratului de *o*-toluidină în prezență de $FeCl_3/I_2$, drept catalizator și separarea produselor clorurate rezultate de clorhidratul de *o*-toluidină nereacționat. Separarea s-a bazat pe diferența de solubilitate dintre acestea [4].

Problema cea mai dificilă a constituit-o stabilirea condițiilor optime pentru desfășurarea procesului de clorurare, respectiv reducerea la maxim a ponderii reacțiilor secundare de formare a izomerului 6-clor-2-aminotoluenului și a produsului diclorurat sau chiar a produșilor policlorurați.

Chimismul procesului poate fi reprezentat prin schema de reacție:




Ing. PAVEL PETROV, Laborator cercetare, Industria Textilă Timișoara, dr. ing. ROMULUS PALEA, dr. ing. IOAN BOC, ing. IOAN MACARIE , Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială.

**Partea experimentală**

S-au folosit în studiu: *o*-toluidină (Întreprinderea "Colorom" Codlea) fără purificări suplimentare; acid acetic glacial în două forme: p.a. (Reactivul București) și tehnic (C.P. "Solventul"-Timișoara); $FeCl_3$ anhidră (I.C. Turda).

Instalația de clorurare a fost realizată dintr-un reactor de sticlă tip SIMAX de 25 l, prevăzut cu serpentină interioară pentru încălzire-răcire, agitator de sticlă, barbotor de clor cu frită introdus pe la partea inferioară a reactorului, ștuțuri de evacuare a clorului nereacționat și a acidului clorhidric rezultat din proces.

Reactorul a fost legat prin intermediul unui refrigerent și vas tampon la o coloană de absorție cu umplutură din sticlă.

Vasul de clorurare se încarcă cu 20 l acid acetic glacial în care se dizolvă 2,92 kg de clorhidrat de *o*-toluidină și 58,6 g de $FeCl_3$ (dizolvată în prealabil în 70 ml acid acetic glacial).

Masa de reacție se încălzește la temperatura de 48-50$^0$C, când are loc dizolvarea completă a clorhidratului de *o*-toluidină, după care se pornește barbotarea clorului cu un debit de 5g/min. Concomitent se pornește recircularea apei de răcire prin serpentina reactorului de clorurare în așa fel încât să se mențină o temperatură de 25$^0$C, în masa de reacție, timp de 2 h.

Se continuă, timp de încă 40 min, dozarea clorului cu același debit. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura de 25$^0$C timp de încă 1 h pentru perfectarea reacției, după care se trece la eliminarea excesului de clor și a acidului clorhidric prin introducerea de aer cu ajutorul unei suflante.

Suspensia rezultată se filtrează, rezultând 4,3 kg precipitat umed (circa 30% umiditate). Precipitatul se spală cu acid acetic glacial saturat cu acetat de sodiu și se usucă în etuvă la temperatura de 70$^0$C. Se obțin 3 kg de clorhidrat de 4-clor-2-aminotoluen cu o puritate de 97%.

Pentru urmărirea variației compoziției amestecului de reacție s-au prelevat probe care au fost tratate cu soluție de NaOH 40% pentru eliberarea aminelor libere și separarea acestora. S-a dezvoltat o metodă de analiză gaz-cromatografică a amestecului de amine. În acest sens s-a folosit un cromatograf Carlo-Erba tip T (Italia), echipat cu un detector HWD (Model 200).

Analizele s-au efectuat pe coloane din oțel inox, $\phi$=4 mm, $l$=1,2 m, conținând umplutură OW-1 8% pe Cromosorb W silanizat de 60-80 mech [5]. S-a lucrat în regim de temperatură programat în intervalul 100-800$^0$C cu rația de creștere a temperaturii de 12$^0$C/min. Temperatura în detector =300$^0$C, intensitatea curentului în punte de 190 mA, temperatura în injector =280$^0$C. S-a folosit ca gaz purtător, hidrogenul cu un debit $q$=120 ml/min. S-au injectat probe de 5 l. Analiza cantitativă s-a bazat pe metoda standardului intern [5]

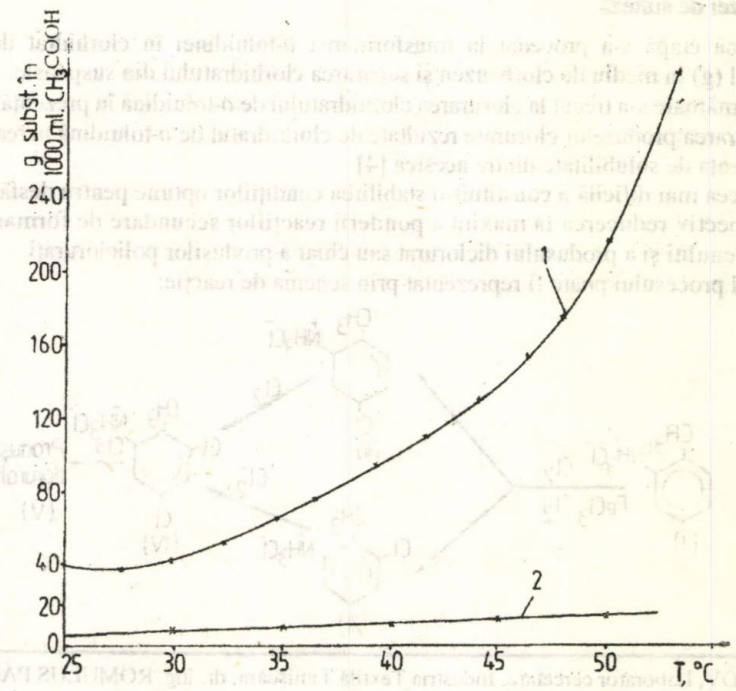



Fig. 1. Graficul variației solubilității produsului neclorurat și clorurat în funcție de temperatură:
*1* - curbe de solubilitate a clorhidratului de *o*-toluidină; *2* - curbe de solubilitate a clorhidratului de 4Cl-2$NH_2$-toluen

**Rezultate şi discuţii**

*Separarea 4-clor-2-aminotoluenului* de *o*-toluidină nereacţionată are la bază diferenţa de solubilitate în solventul de reacţie ($CH_3COOH$); solubilitatea clorhidratului de *o*-toluidină creşte de la 40 g/l la 260 g/l în intervalul de temperatură 10-55$^0$C, pe când solubilitatea clorhidratului de 4-clor-2-aminotoluen rămâne aproape constantă, în acelaşi interval de temperatură, aşa cum se vede în figura 1.

*Selectivitatea procesului de clorurare* a clorhidratului de *o*-toluidină este determinată de mai mulţi factori: raportul dintre reactanţi, temperatura de lucru, debitul de $Cl_2$ şi durata procesului, natura solventului etc.

Raportul molar optim $Cl_2$/clorhidrat de *o*-toluidină este de 0,7-0,8/l. Un raport molar mai mare de 0,8 favorizează reacţiile secundare de formare a produşilor di- şi policloruraţi. Lucrând cu un debit constant de clor se poate determina timpul de clorurare optim corespunzător unui raport molar optim, aşa cum se vede din figura 2. Influenţa raportului molar este diferenţiată în funcţie de temperatura de lucru.

În general temperaturile de lucru mai mari de 36$^0$C favorizează reacţiile secundare de formare a izomerului 6-clor-2-aminotoluen, chiar şi la raporturi molare $Cl_2$/clorhidrat în domeniul optim, aşa cum se vede din figura 3.

Influenţa temperaturii a fost studiată în intervalul de temperatură 30-45$^0$C. Rezultatele experimentale au demonstrat că există o temperatură optimă (t=35$^0$C) la care procesul de clorurare decurge selectiv cu formarea izomerului 4-clor-2-aminotoluen. Spre sfârşitul procesului de clorurare se impune scăderea bruscă a temperaturii de lucru, care să favorizeze separarea produsului clorurat pe seama scăderii solubilităţii.

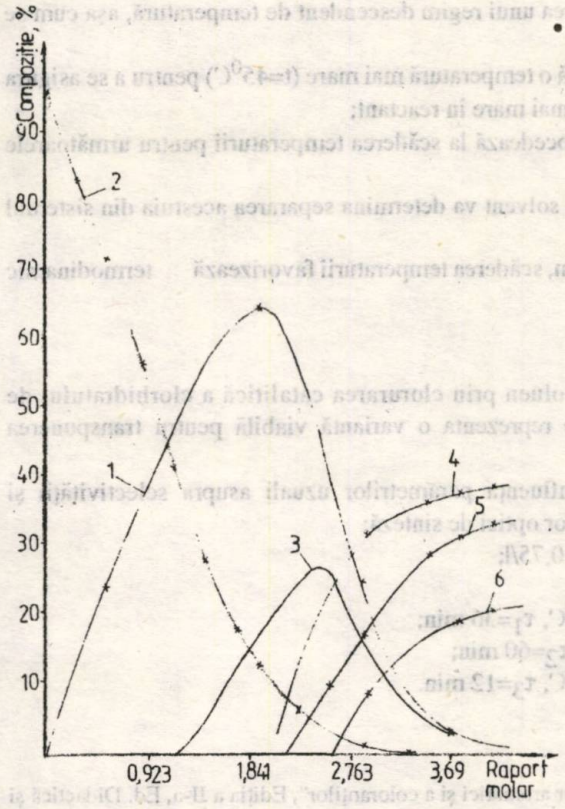



Fig. 2. Graficul compoziţiei amestecului de reacţie la $t$=30$^0$C şi $q_{Cl}$=4,11 g/min:
*1* - 4Cl-2$NH_2$-toluen; *2* - orto-toluidină; *3* -4, 6 diclor-2$NH_2$-toluen; *4* - 6Cl-2$NH_2$-toluen; *5* - produs diclorurat; *6* - produs policlorurat

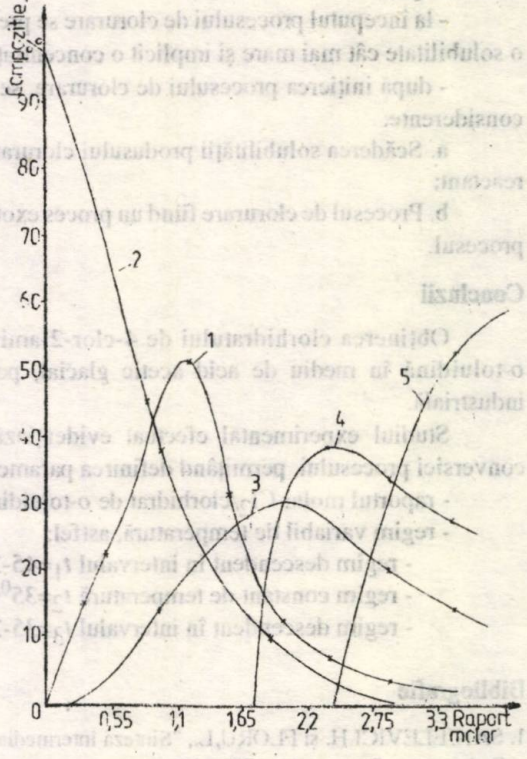



Fig. 3. Graficul variaţiei compoziţiei amestecului de reacţie la $t_{clorurare}$ =40$^0$C:
*1* - 4Cl-2$NH_2$-toluen; *2* - orto-toluidină; *3* - 6Cl-2$NH_2$-toluen; *4* - 4, 6 diclor-2$NH_2$-toluen; *5* - produşi policloruraţi

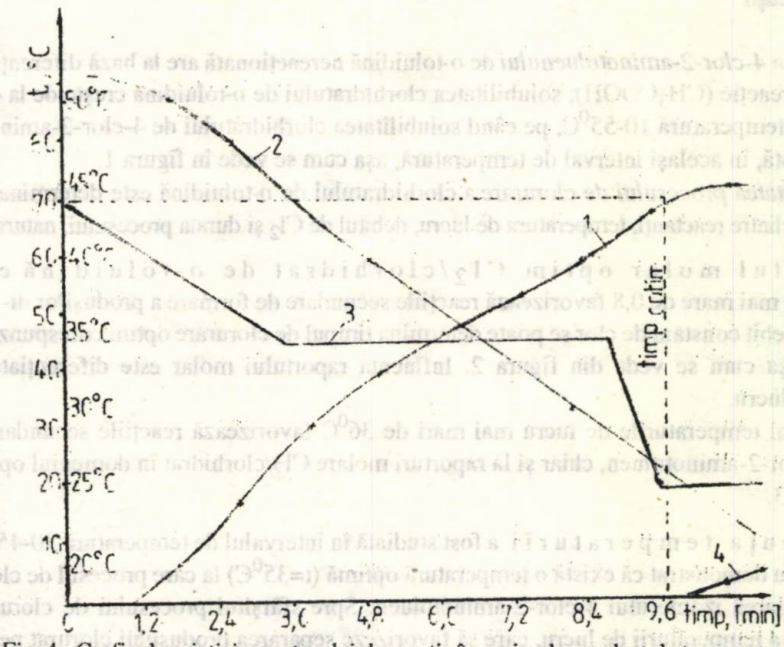



Fig. 4 . Graficul variației amestecului de reacție în regim descendent de temperatură
*1* - 4Cl-2$NH_2$-toluen; *2* - orto-toluidină; *3* - variația în timp a temperaturii $t=f(\tau)$

Rezultatele experimentale au condus la alegerea unui regim descendent de temperatură, așa cum se vede în figura 4.

- la începutul procesului de clorurare se preferă o temperatură mai mare ($t=45^0C$) pentru a se asigura o solubilitate cât mai mare și implicit o concentrație mai mare în reactant;

- după inițierea procesului de clorurare, se procedează la scăderea temperaturii pentru următoarele considerente:

a. Scăderea solubilității produsului clorurat în solvent va determina separarea acestuia din sistemul reactant;

b. Procesul de clorurare fiind un proces exoterm, scăderea temperaturii favorizează termodinamic procesul.

## Concluzii

Obținerea clorhidratului de 4-clor-2-aminotoluen prin clorurarea catalitică a clorhidratului de *o*-toluidină în mediu de acid acetic glacial, poate reprezenta o variantă viabilă pentru transpunerea industrială.

Studiul experimental efectuat evidențiază influența parametrilor uzuali asupra selectivității și conversiei procesului, permițând definirea parametrilor optici de sinteză:

- raportul molar $Cl_2$/clorhidrat de *o*-toluidină, 0,75/l;
- regim variabil de temperatură, astfel:
  - regim descendent în intervalul $t_1=45\text{-}35^0C$, $\tau_1=36$ min;
  - regim constant de temperatură $t_2=35^0C$; $\tau_2=60$ min;
  - regim descendent în intervalul $t_3=35\text{-}20^0C$, $\tau_3=12$ min.

## Bibliografie

1. SANIELEVICI,H. și FLORU,L., "Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților", Ediția a II-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p.186
2. ***, BASF, Brevet Germania 2.615.079
3. SCHIMELPFENIG,C.W. (E.I. du Pont de Nemours et Co.), Brevet SUA 3 890 388, 17 iunie 1975
4. PALEA,R., D. LUCACIU, P. PETROV, I. CERNAT, I. MACARIE, M. PITZINGER și G. LUNGOCI, Brevet RO 84 819, din 23.04.1984
5. KATZ,K., "Quantitative Analysing Using Chromatographic Techniques", Ed. John Wiley et. Sons, Inc. New York, 1987

Intrat în redacție: 27 II 1991

# ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

**S.C. HOFIGAL S.A. București, Intr. Serelor 2A, sect. 3, tel. 6 36 59 04**

**Întreprindere specializată în cultivarea și prelucrarea plantelor în vederea utilizării lor în industriile alimentară, textilă, farmaceutică și cosmetică, vă recomandă produse din "Farmacia Domnului" și din realizările sale:**

- **CHELSTOP - loțiune hidroalcoolică pentru oprirea căderii și regenerarea părului.**
- **NEUROMION - comprimate destinate tratamentului polinevritelor, mai ales ale celor diabetice.**
- **FITODIAB - comprimate de "insulină vegetală cu administrare orală" pentru bolnavii de diabet.**
- **ANGHIROL - comprimate sau extract fluid, coleretic, colagog, antispastic, antialergic pentru bolnavii cu suferințe hepatobiliare.**

**Rubrica destinată preocupărilor întreprinderii HOFIGAL continuă în acest număr cu informații referitoare la activitatea farmacologică a preparatelor obținute din rădăcina de valeriană.**

# Plante, principii active și medicamente naturale noi

## Actualitatea valeriano-terapiei

Articole apărute recent confirmă actualitatea utilizării valerianei în tulburări ale sistemului nervos central, nevroze diferite, isterie, gastralgii de tip nervos, tulburări nervoase senzoriale sau cerebrale, insomnii, cardiopatie ischemică, hipertiroidism, astm bronșic, migrene și colici abdominali [1-4].

Cunoscută încă din secolul al XVII-lea, acțiunea sedativă a preparatelor de valeriană este încă obiectul multor cercetări, în dorința de corelare a sa cu principiile active existente. Uleiurile volatile, valerianatul de izobornil, metilpirilcetona au fost incriminate pe rând, ca responsabili ai acestei acțiuni. Pe măsura aprofundării cercetărilor, toți aceștia s-au dovedit a fi numai participanți sinergici ai unui fitocomplex uriaș, existent în rădăcina de valeriană.

În ultimele două decenii, de o atenție deosebită s-au bucurat substanțele cu nucleu iridoidic, numite valepotriați. Studiindu-se acțiunea lor asupra creierului de șobolan, prin observarea vizuală sau automatizată a EEG, s-au observat scăderi ale activității beta și creșteri ale frecvențelor theta și delta [5], semnificative pentru acțiunea asupra sistemului nervos central- (SNC).

În rădăcina de valeriană, valepotriații se găsesc sub formă de esteri cu acizii acetic, izocapronic, izovalerianic și $\alpha$, $\beta$ acetoxiizovalerianic. În cursul prelucrărilor legate de obținerea extractelor valepotriații sau esterii acestora fiind oxidabili și termolabili suferă degradări, astfel încât în uleiul volatil extractul moale sau tinctura de valeriană, ei nu se mai pot identifica mult timp. Marile firme producătoare de medicamente au încercat obținerea unor preparate bogate în valepotriați prin utilizarea unei specii de valeriană de origine indiană (Valeriana Wallichii) cu conținut ridicat în acest tip de compuși iridoidici. Preparatele obținute de valeriană nu conțin valepotriați și au certă acțiune farmacologică. Acesta este motivul pentru care atât rădăcina, cât și preparatele nu sunt standardizate în valepotriați, ci în acid valerenic sau derivate.

Pentru acești compuși-acid valerenic și derivați a fost de asemenea stabilită prin cercetări de farmacologie o acțiune sedativă și antispastică, influențând metabolismul DOPA, și anume inhibând degradarea acestuia.

Prin administrarea valerenonei la iepure s-au constatat modificări ale nivelelor serotoninice și noradrenalinice asociate cu acțiuni anticonvulsivante și hipotensive, ca urmare a unei acțiuni asupra sistemului cerebrospinal [5].

Studii moderne efectuate pe receptori farmacologici, cum sunt aceia ai benzodiazepinelor (medicamente de sinteză cu acțiune asupra SNC), confirmă existența în preparatele de valeriană, a unor substanțe înrudite cu benzodiazepinele și care se fixează pe receptorii acestora, acționând asupra SNC printr-un mecanism similar. Determinați prin interacțiune specifică cu un anticorp monoclonal față de benzodiazepină, acești compuși pot apare numai în urme (0,9-1 $ng/_{g\ preparat}$), fiind dificil de identificat [6]. Urmărirea legării receptorilor, prin metode radio-biologice, stabilește posibilitatea formării uneia sau mai multor substanțe din extractele hidroalcoolice de valeriană pe receptori adenosinici, care mediază sedarea sistemului nervos central [7]. Alte studii recente [8], efectuate asupra preparatelor de valeriană, confirmă o acțiune depresivă pe șobolan, prin urmărirea circuitelor craniene și a utilizării cerebrale locale a glucozei. Se conchide că această acțiune nu se datorește uleiurilor volatile sau unor compuși anterior izolați, ea fiind concentrată într-o primă fracțiune separată prin cromatografie de strat subțire, și care diferă de celelalte fracțiuni inactive printr-un conținut de substanțe neidentificate, prezente în urme.

Valeriana are și un efect somnifer slab. Administrată pe șobolan, ea prelungește timpul de somn indus de hexobarbital [5].

Cercetări recente menționează utilizarea extractelor de valeriană ca echilante, având o acțiune timoleptică și sedativă, fiind de fapt încadrate într-o categorie intermediară între tranchilizante și sedative.

Acțiunea de sedare a sistemului nervos central este asociată cu alte acțiuni complementare, favorabile în afecțiunile nervoase, acțiunea antispastică fiind printre cele mai semnificative [9,10].

La aceasta se adaugă reducerea activității musculare, a motilității și reflexelor, modificări ale sensibilității auditive și tactile, și chiar acțiuni de anestezic local, hipotensiv, antipiretic, analgezic și diuretic [11].

În alte serii de cercetări, a fost observată acțiunea citostatică a valepotriaților pe hepatom de șobolan și reducerea capacității de proliferare a celulelor bazale ale măduvei spinării și limfocitelor T la șoarece [5]. A fost de asemenea semnalată acțiunea slab bactericidă și antibiotică a valepotriaților [5].

Se consideră că extractele de valeriană au multiple activități farmacologice. Acestea nu se pot corela cu un singur principiu activ responsabil, ci cu un complex fitofarmaceutic încă în investigația cercetătorilor.

Sub aspectul identificării și dozării principiilor active existente, al studiului lor farmacologic și al posibilităților sale de utilizare integrală, valeriana este o plantă în atenția constantă a specialiștilor zilelor noastre

## Bibliografie


1. KONOVALOVA, L. Rastet. resur, **1**, nr. 27, 1981, p. 146
2. FORSA N,S, Farmatisia (Moscova), **5**, nr. 42, 1992, p. 69
3. BECKER, H., Z. Phytother. **1**, nr. 3, 1982, p. 263
4. HOUGHTON, P., J. Ethnopharmacel, **2**, nr. 22, 1988, p. 121
5. CIULEI, I., colectiv Plante Medicinale, fitochimie și fitoterapie, vol. II, ed. Medicală, Buc. 1993, p. 182
6. MEDINA, J.M., Biochem., Biophys. Res. Commun, 2, nr. 165, 1989, p. 547
7. BALDUINI, W., Med. Sci. Res. **15**, nr. 17, 1989, p. 639
8. KRIEGESSTEIN, J., Deutsch. Apoth. Ztg., 40, nr. 28, 1989, p. 2041
9. STOLL, A., Helv. Chim.. Acta, nr. 40, 1957, p. 1205
10. STOLL, A., Lieb. Ann., nr. 603, 1957, p. 158
11. BENIGNI, I. "Pianti Medicinali", **2**, Invernio de la Befa, Milano 1965


LILIANA MANEA

LAMBRACHE PAPAHAGI
ILEANA PONORAN
VICTOR PĂRĂUȘANU

# Studiul oxidării *n*-alcanilor în fază lichidă cu-oxigen molecular în prezența unor amestecuri sinergetice de catalizatori

C.Z.: 541. 128 : 547. 21

*The synergetic effect of the catalysts: Cu, Sn and Ce colina and Ca, Mn or Co naphthenates in the oxidation process of n-dodecane, in liquid state, with molecular oxygen, was studied. The composition of monocarboxylic acids was determined in order to establish the oxygen attack on the n-dodecane chain.*

Reacția de real interes practic și teoretic, oxidarea *n*-alcanilor cu oxigen molecular în prezența catalizatorilor a fost mult studiată. A fost experimentată o gamă largă de sisteme catalitice, dintre care se pot menționa:

- săruri ale unor metale tranziționale (cobalt, crom, mangan) în prezența unor metale alcaline (sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu) [1-8];
- sisteme complexe ternare ce conțin ioni ai metalelor tranziționale și ai metalelor alcaline [9-10].

Sistemele catalitice utilizate influențează procesul sub aspectul locului de atac al oxigenului asupra substratului organic și sub aspectul selectivității, fapt concretizat în tipul produșilor primari rezultați în urma oxidării [7,8].

## Partea experimentală

A fost studiată oxidarea n-dodecanului (99,6% puritate), cu oxigen molecular în prezența amestecurilor catalitice formate din colină de Cu, Sn și Ce și naftenații de Ca, Mn și Co (raporturile molare între catalizatorul complex și naftenați au fost de 1:1, 1:2, 1:4, 1:6 și 1:8). Oxidările s-au efectuat timp de 3 h, la temperatura de 140°C, folosind un debit de oxigen de 5 l/h într-un reactor din sticlă de formă cilindrică.

S-a urmărit dinamica acumulării acizilor și a compușilor peroxidici și s-a determinat compoziția acizilor monocarboxilici rezultați în vederea stabilirii locului de atac al oxigenului asupra catenei *n*-alcanului.

S-a lucrat la conversii mici deoarece în aceste condiții degradările oxidative ale acizilor monocarboxilici pot fi neglijate.

## Rezultate și discuții

Datele privind acumularea acizilor sunt prezentate în tabelul 1 și graficele din figurile 1-3.

Analizând rezultatele se constată că cea mai mare cantitate de acizi se acumulează la utilizarea unui catalizator pe bază de colină de Cu, Sn și Ce și naftenat de Ca în raport molar 1:1. Același lucru se constată și pentru amestecurile formate din catalizator complex și naftenați de mangan sau cobalt (raport 1:1), valoarea maximelor fiind însă mai scăzută în aceste cazuri.

Scăderea vitezei procesului la utilizarea unor cantități mari de naftenat se datorează faptului că în urma formării miceliilor prin asocieri intermoleculare, concentrația reală a naftenatului în hidrocarbură scade. Faptul se concretizează prin reducerea vitezei de reacție.

Prof. dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială,.
Prof. dr. ing. ILEANA PONORAN și prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, Academia de Studii Economice București. Facultatea de Management

**Tabelul 1**

VARIAȚIA INDICELUI DE ACIDITATE, mg KOH/g

| Catalizator | Timp de oxidare, min | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| Colină de Cu,Sn și Ce/naftenat de Ca | | | | | | |
| 1:1 | 10,88 | 17,40 | 34,80 | 52,20 | 60,90 | 82,45 |
| 1:2 | 10,10 | 16,80 | 31,30 | 40,98 | 51,20 | 73,96 |
| 1:4 | 9,72 | 15,10 | 28,28 | 37,41 | 48,85 | 65,25 |
| 1:6 | 8,50 | 12,40 | 26,23 | 35,67 | 47,85 | 59,90 |
| 1:8 | 7,90 | 11,22 | 24,10 | 32,63 | 44,37 | 56,55 |
| Colină de Cu,Sn și Ce/naftenat de Mn | | | | | | |
| 1:1 | 10,22 | 17,20 | 32,63 | 47,65 | 59,80 | 78,30 |
| 1:2 | 9,72 | 15,80 | 29,95 | 39,20 | 50,12 | 72,95 |
| 1:4 | 8,50 | 14,10 | 26,40 | 35,20 | 46,50 | 64,25 |
| 1:6 | 7,72 | 11,80 | 24,28 | 32,30 | 45,10 | 58,80 |
| 1:8 | 7,04 | 10,21 | 22,42 | 30,12 | 43,40 | 52,60 |
| Colină de Cu, Sn și Ce/naftenat de Co | | | | | | |
| 1:1 | 9,80 | 15,24 | 28,30 | 39,15 | 52,20 | 65,30 |
| 1:2 | 8,42 | 13,28 | 23,70 | 32,45 | 43,50 | 56,55 |
| 1:4 | 7,26 | 11,80 | 21,42 | 30,28 | 42,40 | 47,85 |
| 1:6 | 6,88 | 10,12 | 19,78 | 27,40 | 38,10 | 43,50 |
| 1:8 | 6,20 | 8,74 | 18,22 | 25,60 | 33,28 | 39,15 |
| Colină de Cu,Sn și Ce | 12,40 | 29,48 | 37,50 | 50,80 | 61,20 | 72,41 |

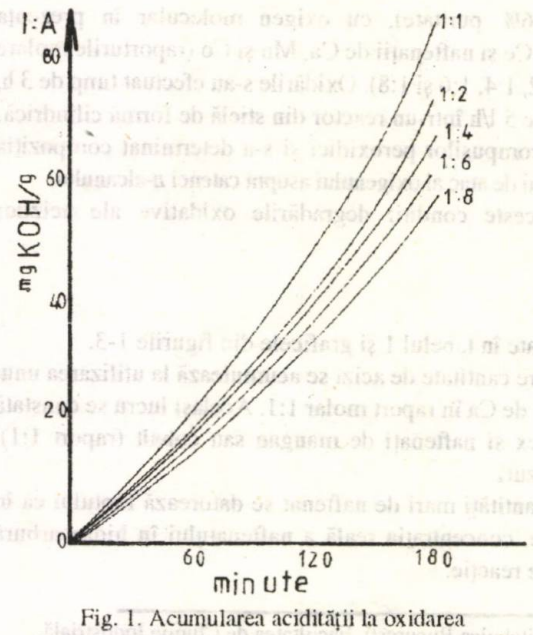



Fig. 1. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Ca

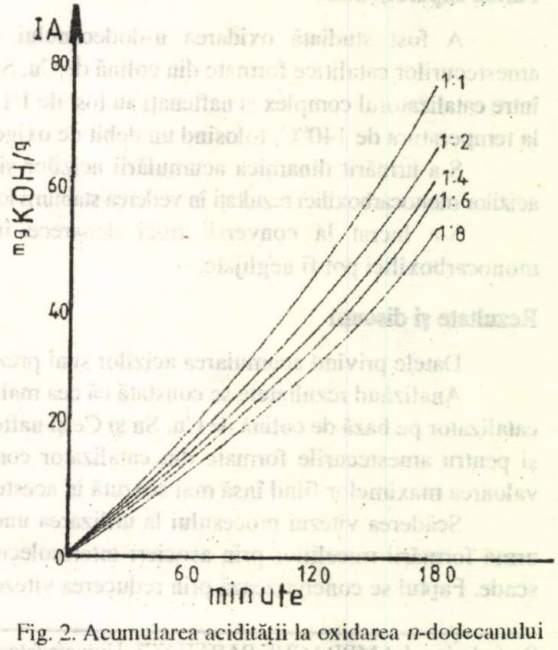



Fig. 2. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Mn

**Tabelul 2**

VARIAȚIA INDICELUI DE PEROXID, mg O/g

| Catalizator | Timp de oxidare, min | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| Colină de Cu,Sn și Ce/naftenat de Ca | | | | | | |
| 1:1 | 2,8 | 3,7 | 3,0 | 2,3 | 1,9 | 1,8 |
| 1:2 | 3,1 | 3,6 | 6,2 | 5,3 | 5,1 | 4,9 |
| 1:4 | 6,1 | 7,9 | 10,3 | 2,3 | 2,0 | 1,9 |
| 1:6 | 5,5 | 8,5 | 8,1 | 7,6 | 7,1 | 6,6 |
| 1:8 | 6,6 | 9,6 | 12,6 | 9,6 | 8,6 | 8,1 |
| Colină de Cu,Sn și Ce/naftenat de Mn | | | | | | |
| 1:1 | 1,9 | 2,1 | 3,3 | 3,1 | 2,0 | 2,1 |
| 1:2 | 1,8 | 2,6 | 3,1 | 4,5 | 5,5 | 4,0 |
| 1:4 | 2,9 | 3,6 | 3,4 | 3,1 | 2,1 | 1,9 |
| 1:6 | 3,0 | 3,2 | 2,2 | 1,6 | 1,4 | 1,1 |
| 1:8 | 2,5 | 1,9 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,7 |
| Colină de Cu, Sn și Ce/naftenat de Co | | | | | | |
| 1:1 | 2,3 | 2,8 | 5,5 | 3,0 | 2,8 | 2,5 |
| 1:2 | 3,6 | 4,6 | 5,1 | 7,8 | 7,4 | 6,0 |
| 1:4 | 2,8 | 3,4 | 7,6 | 4,6 | 3,1 | 2,6 |
| 1:6 | 3,1 | 8,6 | 6,6 | 5,1 | 4,1 | 3,7 |
| 1:8 | 4,6 | 7,1 | 6,6 | 5,6 | 4,6 | 3,5 |
| Colină de Cu,Sn și Ce | 6,2 | 14,6 | 18,3 | 21,9 | 15,3 | 10,3 |

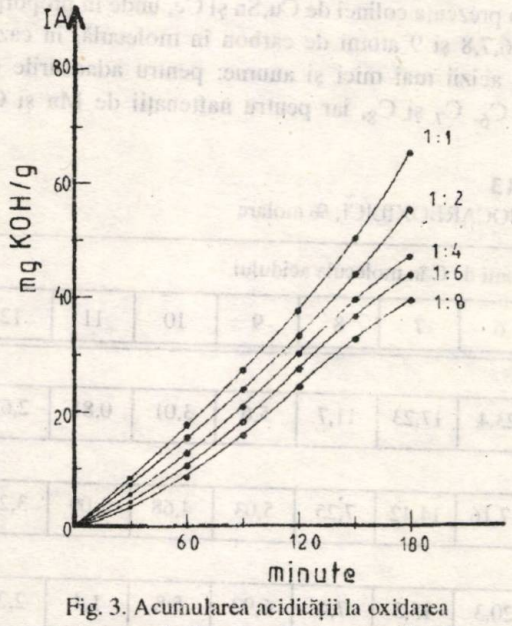



Fig. 3. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Co

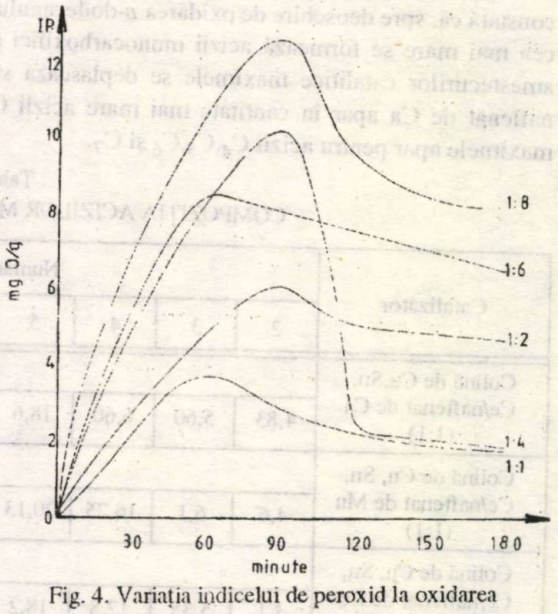



Fig. 4. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Ca

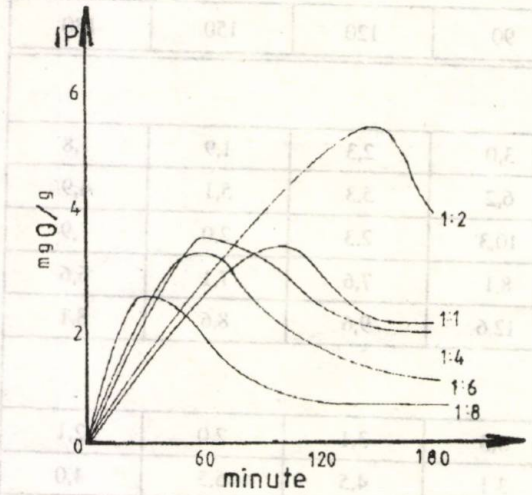



Fig. 5. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Mn

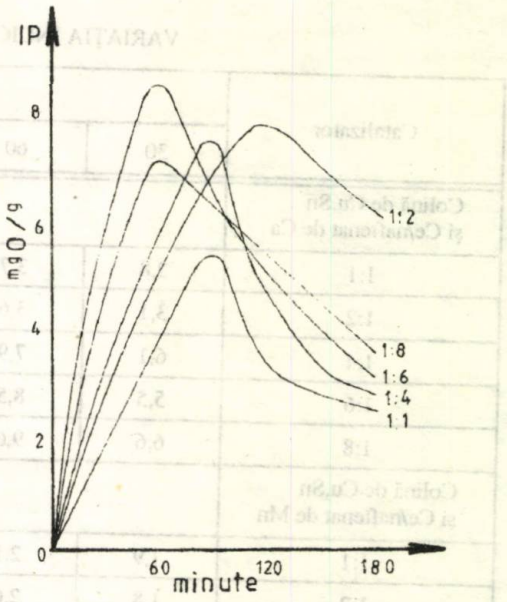



Fig. 6. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Co

Rezultatele obținute în toate cele trei cazuri sunt superioare celor obținute cu catalizatorul complex ca atare (în tabelul 1 sunt prezentate pentru comparație și datele referitoare la colină de Cu, Sn și Ce).

În ceea ce privește acumularea compușilor de tip peroxidic (tabelul 2 și fig. 4-6) se constată că se obțin cantități mai mari în cazul amestecurilor catalitice, care conțin naftenat de calciu și de cobalt.

Maximele apar în cazul celor trei tipuri de amestecuri catalitice la diferite raporturi catalizator complex: naftenat (1:8 pentru amestecurile care conțin naftenat de Ca și 1:2 pentru cele cu naftenat de Mn și Co). În tabelul 2, pentru comparație, se prezintă și datele referitoare la catalizatorul complex ca atare. Se constată că în acest caz acumularea compușilor peroxidici are loc în cantitate mai mare, decât în cazul amestecurilor catalitice.

Masa de reacție s-a prelucrat în vederea separării acizilor monocarboxilici în cazul raportului optim colină: naftenat (1:1).

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3 alături de datele referitoare la colina de Cu, Sn și Ce. Se constată că, spre deosebire de oxidarea *n*-dodecanului în prezența colinei de Cu,Sn și Ce, unde în proporția cea mai mare se formează acizii monocarboxilici cu 6,7,8 și 9 atomi de carbon în moleculă, în cazul amestecurilor catalitice maximele se deplasează spre acizii mai mici și anume: pentru adaosurile de naftenat de Ca apar în cantitate mai mare acizii $C_5$, $C_6$, $C_7$ și $C_8$, iar pentru naftenații de Mn și Co maximele apar pentru acizii $C_4$,$C_5$,$C_6$ și $C_7$.

**Tabelul 3**

COMPOZIȚIA ACIZILOR MONOCARBOXILICI, % molare

| Catalizator | Număr atomi de C în molecula acidului | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Colină de Cu,Sn, Ce/naftenat de Ca (1:1) | 4,83 | 5,60 | 6,60 | 18,6 | 23,4 | 17,23 | 11,7 | 5,6 | 3,01 | 0,81 | 2,62 |
| Colină de Cu, Sn, Ce/naftenat de Mn (1:1) | 4,6 | 6,1 | 16,25 | 20,13 | 17,16 | 14,42 | 7,25 | 5,03 | 4,68 | 1,09 | 3,29 |
| Colină de Cu, Sn, Ce/naftenat de Co (1:1) | 4,1 | 5,35 | 12,8 | 18,2 | 20,3 | 15,5 | 7,4 | 6,92 | 5,8 | 1,4 | 2,23 |
| Colină de Cu,Sn,Ce | 4,11 | 5,1 | 5,81 | 6,38 | 10,11 | 22,31 | 23,57 | 14,41 | 5,16 | 0,53 | 2,51 |

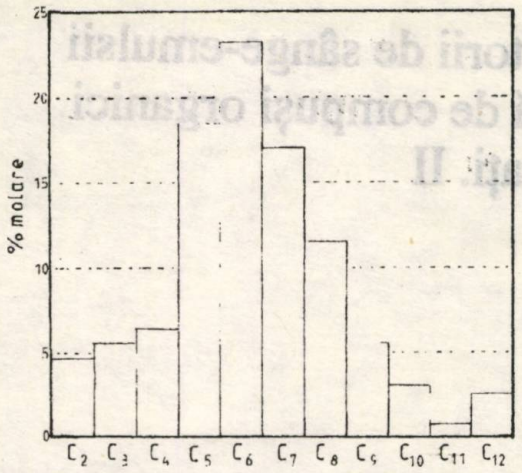



Fig. 7. Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Ca

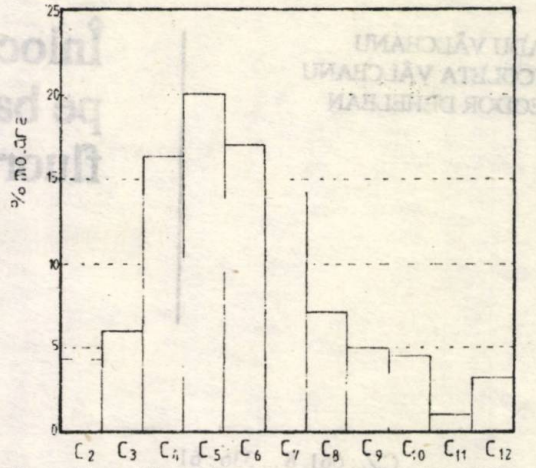



Fig. 8. Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Mn

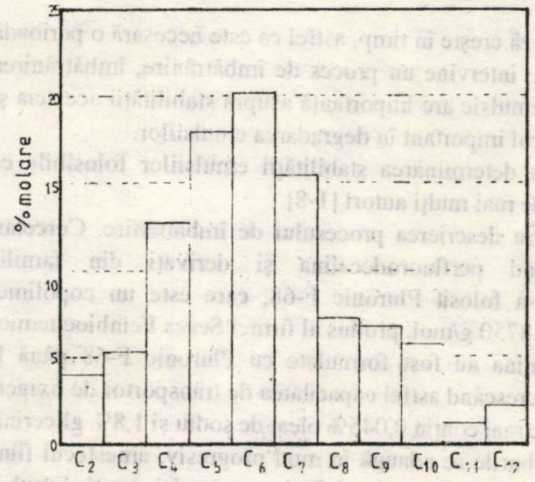



Fig. 9. Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului în prezența amestecurilor de catalizator complex și naftenat de Co

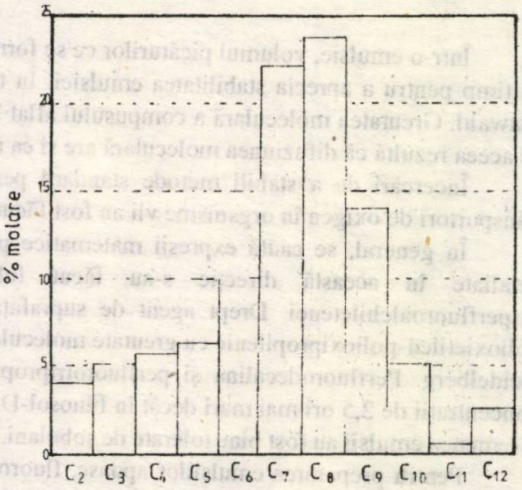



Fig. 10. Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului în prezența colinei de Cu, Sn și Ce

## Concluzii

a. Oxidarea *n*-dodecanului duce la cantități maxime de acizi carboxilici la utilizarea unor amestecuri de catalizator complex și naftenat în raport molar 1:1. Naftenatul de calciu prezintă eficiență catalitică maximă;

b. S-a pus în evidență efectul sinergetic al amestecurilor catalizator complex - naftenat (raport molar 1:1) în comparație cu utilizarea catalizatorilor complecși ca atare. Amestecurile se caracterizează printr-o selectivitate sporită și o activitate catalitică superioară fiecărui component din amestec;

c. Prezența naftenaților de calciu și de mangan favorizează acumularea compușilor peroxidici, conferind procesului o perioadă de inducție mai mică;

d. Sistemele complexe utilizate drept catalizatori favorizează atacuri marginale asupra substratului, ducând preferențial la acizi cu masă moleculară mai mare.

## Bibliografie

1. MANAKOV, M.N. și KUDRIASOV, V.A., Kinet i Kataliz, **22**, 1981, p. 183
2. PERCENKO, A.A., Neftepererab. Neftekhim, **8**, 1982, p. 41
3. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M. și AVRAM, R., Bul. Inst. Politehnic București, **41**, nr. 2, 1979, p. 89
4. AVRAM, R., TRIFAN, M. și PAPAHAGI, L., Bul. Inst. Politehnic București, **43**, nr. 4, 1981, p. 89
5. AVRAM, R., TRIFAN, M. și PAPAHAGI, L., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 5, 1981, p. 451
6. AVRAM, R., PAPAHAGI, L. și TRIFAN, M., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 6, 1981, p. 556
7. AVRAM, R., CĂLINESCU, I., PAPAHAGI, L. și TRIFAN, M., Bul. Inst. Politehnic București, **52**, nr. 3-4, 1990, p. 35
8. PAPAHAGI, L., AVRAM, R., SAVU, D., DUȚĂ, I. și CRISTESCU, C., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 113
9. SOLIANIKOV, V.M. și PERECENKO, A.A., Neftekhimia, **21**, 1981, p. 709
10. KUZENȚOVA, L.M. și GALIMOV, R.A., Brevet U.R.S.S., 804629, 1981

Intrat în redacție: 28 XII 1992

RADU VÂLCEANU
NICOLETA VÂLCEANU
TEODOR DEHELEAN

# Înlocuitorii de sânge-emulsii pe bază de compuşi organici fluoruraţi. II

C.Z.: 661. 8 ... 336 : 61

*The paper presents the research results obtained in fluorinated organic compounds - based emulsions, to be used as blood-substitutes.*

Într-o emulsie, volumul picăturilor ce se formează creşte în timp, astfel că este necesară o perioadă de timp pentru a aprecia stabilitatea emulsiei. În timp intervine un proces de îmbătrânire, îmbătrânirea Ostwald. Greutatea moleculară a compusului aflat în emulsie are importanţă asupra stabilităţii acesteia şi de aceea rezultă că difuziunea moleculară are şi ea un rol important în degradarea emulsiilor.

Încercări de a stabili metode standard pentru determinarea stabilităţii emulsiilor folosibile ca transportori de oxigen în organisme vii au fost făcute de mai mulţi autori [1-8].

În general, se caută expresii matematice pentru descrierea procesului de îmbătrânire. Cercetări detaliate în această direcţie s-au făcut folosind perfluorodecalina şi derivaţi din familia bisperfluoroalchiletenei. Drept agent de suprafaţă s-a folosit Pluronic F-68, care este un copolimer polioxietilen-polioxipropilenic cu greutate moleculară 8750 g/mol, produs al firmei Serva Feinbiochemica Heidelberg. Perfluorodecalina şi perfluorotripropilamina au fost formulate cu Pluronic F-68 până la concentraţii de 2,5 ori mai mari decât în Fluosol-DA, crescând astfel capacitatea de transportor de oxigen. Asemenea emulsii au fost bine tolerate de şobolani. Ele mai conţin 0,045% oleat de sodiu şi 1,8% glicerină.

Pentru prepararea emulsiilor apoase, fluorocarburile se adaugă în mod progresiv, amestecul fiind omogenizat prin recirculare. Circulând amestecul fără presiune se obţine iniţial o preemulsie brută. Emulsia finală se realizează prin recirculare la o presiune de 350 bari şi o contrapresiune de 50 bari, care se menţine o perioadă de timp corespunzătoare trecerii de circa 20 de ori a probei prin omogenizator. Preparatul se răceşte indirect. La sfârşit emulsia se sterilizează prin încălzire la $90^0$C timp de 45 min. Rezultatele privind diametrul mediu ($\overline{d}$) şi creşterea acestuia în timp se prezintă sub formă de histograme (fig. 1) [1].

S-au făcut şi cercetări privind creşterea dimensiunilor medii ale particulelor, $\overline{d}$, în funcţie de timp, la temperaturi diferite. Rezultatele se analizează statistic, reprezentând grafic $\overline{d}^3$=f(timp). Aprecierile se fac în funcţie de panta *w* a dreptei. Se apreciază drept corespunzătoare o pantă mai mică de 0,5. Cercetări privind stabilitatea în timp a emulsiilor se fac prin metode ale chimiei coloidale [6-9].

La formarea emulsiilor apoase ale fluorocarburilor, în condiţiile de folosire ca înlocuitori de sânge, apar fără îndoială interacţiuni hidrofobe, care influenţează separarea spontană a fluorocarburilor şi de care trebuie să se ţină seama [8]. Fenomenul poate fi explicat având în vedere că în cazul perflurocarburilor atracţia dintre molecule este asigurată numai de forţe van der Waals, în timp ce în apă atracţia dintre molecule este realizată şi prin legături de hidrogen, care sunt mai puternice.

După 13-18 luni de observaţie, graficele care reprezintă variaţia diametrului mediu în funcţie de timp sunt tot mai drepte. După o scurtă perioadă de timp se poate determina panta dreptei, care fiind constantă exprimă bine aprecierea asupra stabilităţii emulsiei. Datele experimentale arată că viteza de creştere a dimensiunilor particulelor este puternic dependentă de natura fluorocarburii. Este de remarcat faptul că aceeaşi creştere a temperaturii, de exemplu de la $4^0$C la $25^0$C, nu duce la aceeaşi creştere a dimensiunilor particulelor pentru diferite fluorocarburi. Pantele, *w*, sunt cu atât mai mari cu cât emulsiile sunt mai puţin stabile. Ele sunt practic neglijabile pentru toate emulsiile îngheţate.

Prof. dr. ing. Radu Vâlceanu, dr. ing. Nicoleta Vâlceanu şi ing. Teodor Dehelean, Academia Română, Filiala Timişoara. Institutul de Chimie.

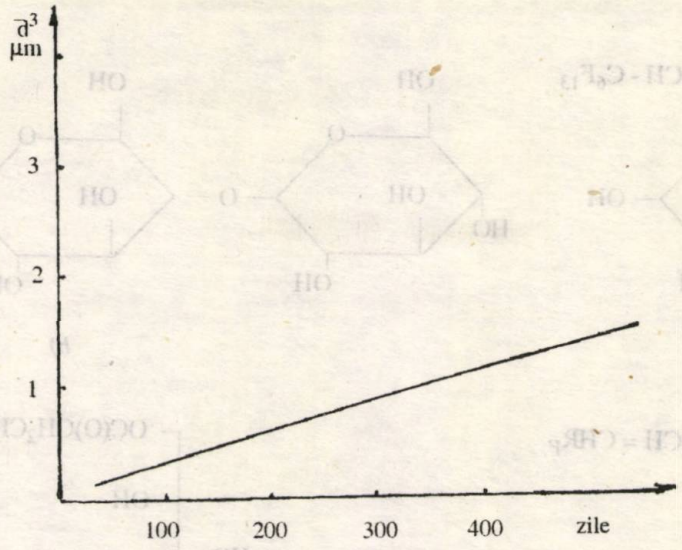



Fig. 1. Histograma creşterii în timp a particulelor la temperatură constantă, $\bar{d}_3$=f(timp)

**Agenţii de suprafaţă în emulsii de fluorocarburi destinate eliberării de oxigen în vivo**

Fluorocarburile apar în prezent ca fiind cel mai promiţător vector pentru oxigen, iar cercetarea în acest domeniu a parcurs deja un drum apreciabil. Injectarea intravenoasă de fluorocarburi pure este exclusă datorită insolubilităţii lor în mediu apos. De aceea a fost nevoie de un emulgator - un agent de suprafaţă. Emulsionarea fluorocarburilor a fost realizată prima dată de Sloviter, folosind ca agent de suprafaţă albumina [10]. Asemenea emulsii au avut o stabilitate scăzută, deşi capacitatea lor de a elibera oxigen creerului de şobolan a fost bună.

Agenţii de suprafaţă folosiţi în prezent sunt fie cei sintetici bazaţi pe copolimeri polietoxi-polipropoxietilenici de tipul Pluronic F-68, fie naturali bazaţi pe fosfolipide.

Pluronic F-68 şi compuşii asemănători sunt principalii agenţi de suprafaţă folosiţi în Fluosol-DA (Japonia), Ftorosan (CSI), Emulsion Nr2 (China), acestea fiind şi primele emulsii ce au permis experienţe clinice [11-15].

Aceste emulsii bazate pe bromură de perfluoroalchil ca purtător de oxigen şi lecitine din gălbenuşul de ou ca agent de suprafaţă, alături de Pluronic F-68 au atins acum stadiul fazei a II-a al experienţelor clinice. Având în vedere importanţa emulsiilor de fluorocarburi este de înţeles dorinţa de a stăpâni aceste emulsii pentru indicaţii terapeutice individuale, prin obţinerea de noi agenti de suprafaţă biocompatibili. În acest sens s-au proiectat module de agenţi de suprafaţă fluoruraţi, care acţionează ca o punte joncţională în lanţul grupă fluorurată-segment lipofilic-punte joncţională-grupă hidrofilă.

Activitatea de proiectare modulară a moleculelor poate duce la găsirea unor condiţii structurale, care să permită variaţia gradată a unor proprietăţi ca solubilitatea şi dispersabilitatea în funcţie de lungimea şi forma moleculei. S-a dovedit clar că agenţii de suprafaţă folosiţi în reţetele de emulsii fluorocarbonice sunt din punct de vedere biologic cel mai puţin inocenţi. De aceea este esenţial ca agenţii de suprafaţă folosiţi să fie cât mai bine definiţi. Agenţii de suprafaţă industriali au, din această cauză, şanse mici de a fi folosiţi cu succes chiar după purificări repetate. Cei mai mulţi dintre agenţii de suprafaţă comerciali sunt polidispersi, ceea ce împiedică definirea şi reproductibilitatea lor. Este de emarcat că, deşi Pluronic F-68 are toxicitate redusă, având doza letală $DL_{50}$=8-16g/kg corp, nu a fost aprobat mult timp pentru utilizare intravenoasă. Agentul de suprafaţă trebuie de asemenea să rămână neschimbat în procesul emulsionării la presiune ridicată, să fie stabil la sterilizare, păstrare şi transport şi să fie insensibil la oxigenul molecular. Asemenea agenţi de suprafaţă sunt cei ce au în moleculă extremităţi polihidroxilate alese cu intenţia de a favoriza acceptarea biologică. Astfel de produse sunt zaharurile naturale şi poliolii (fig. 2).

Prin proiectare moleculară s-a anticipat un sinergism în privinţa stabilităţii emulsiilor pe bază de fuorocarburi. Pluronic F-68 acţionează ca un dispersant eficient pentru multe din zaharurile perfluoroalchilate cele mai puţin solubile, sau polioli, permiţând obţinerea unor soluţii limpezi la concentraţii relativ mari, favorizând procesul de emulsionare pentru atingerea dimensiunilor de 0,1-0,2μm ale particulelor disperse.

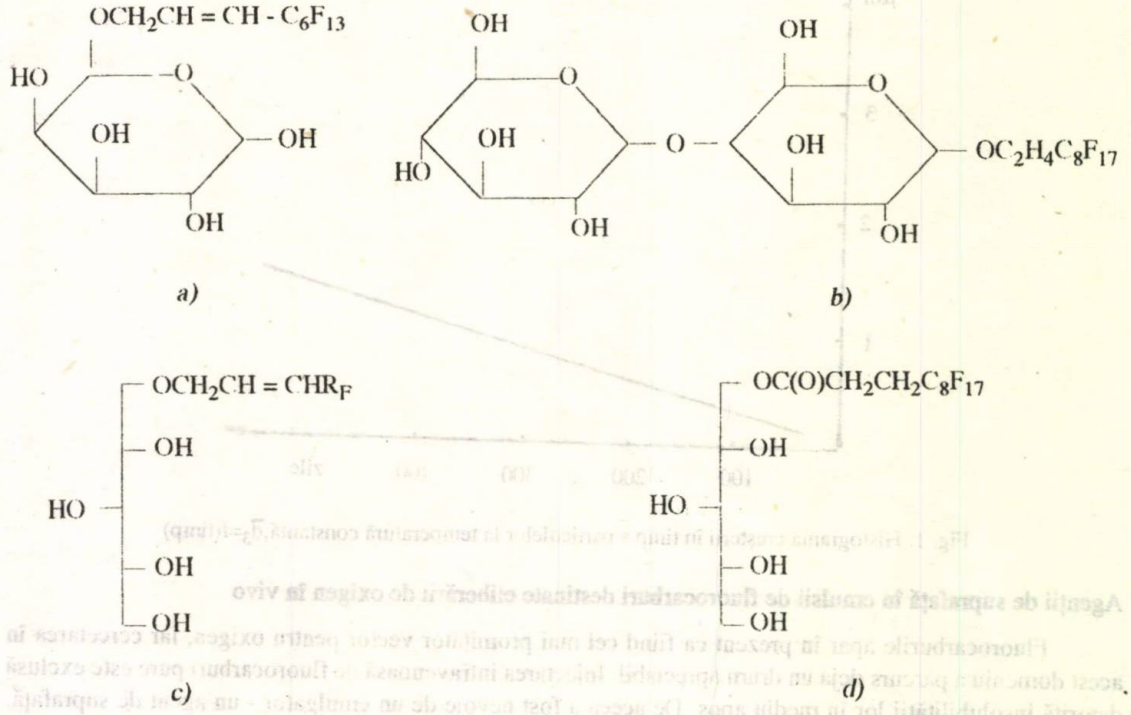



Fig. 2. Exemple de molecule cu posibilă activitate superficială utilizabile în emulsii de fluorocarburi

Agenţii de suprafaţă cu terminaţii polihidroxilice, singuri nu au dat emulsii stabile, dar au provocat o stabilizare marcantă a lor atunci când au fost folosiţi în amestec cu Pluronic F-68. O proporţie de 1:1 a celor doi surfactanţi produce o eficienţă de 8 ori mai mare decât Pluronic F-68 singur, demonstrând un sinergism clar în cazul perfluorodecalinei [3, 19].

Fosfolipidele gălbenuşului de ou au, spre deosebire de Pluronic F-68, avantajul de a fi acceptate de organism, fiind folosite şi pentru nutriţie parenterală. Mai mult, ele sunt apte de a fi folosite pentru obţinerea de emulsii stabile cu perfluorooctilbromură, probabil datorită atomului de brom, care imprimă caracterul lipofilic extremităţii bromurate.

## Criterii de selecţie a derivaţilor perfluoruraţi pentru înlocuitorii de sânge

Pe baza volumului de date disponibile privind înlocuitorii de sânge se cer acum, în acest scop, compuşi perfluoruraţi bine definiţi, reproductibili, realizabili industrial, cu o puritate şi proprietăţi corespunzătoare pentru utilizarea lor în medicină. Se acordă o deosebită atenţie relaţiei dintre greutatea moleculară a compusului perfluorurat şi stabilitatea emulsiei. Gama greutăţilor moleculare acceptabile este de circa 460-520 g/mol. Alte proprietăţi importante sunt: capacitatea de dizolvare a oxigenului, caracteristicile reologice şi persistenţa intravasculară. Se consideră necesară punerea la punct a unei metodologii standard de apreciere a calităţii şi valorii de întrebuinţare a emulsiilor destinate înlocuirii sângelui.

Eforturile tenace ale lui Ryoichi Naito au dus în 1978 la producerea, de către Green Cros Corporation (Osaka, Japonia), a primei emulsii de compuşi perfluoruraţi destinată înlocuirii sângelui, comercial disponibilă [13-15]. Această emulsie, Fluosol-DA, a fost un jalon esenţial în progresul cercetărilor în acest domeniu, astfel că în anul 1982 peste 500 de pacienţi, în principal din Japonia au fost trataţi cu Fluosol-DA.

Fluosol-DA are în componenţa sa 70% perfluorodecalină şi 30% perfluorotripropilamină. Inconvenientul ultimului component este timpul exagerat de lung de reţinere în organism, având timpul de înjumătăţire, $t_{1/2}$=65 zile. Componentele nu se obţin perfect pure, ceea ce influenţează stabilitatea emulsiei, implicând necesitatea de a se păstra şi transporta în stare congelată.

Yokoyama şi colaboratorii săi au prezentat încă la simpozionul compuşilor organofluoruraţi aplicabili în medicină şi biologie de la Las Vegas, din 1982, cercetările pe mai mult de 50 de compuşi organici perfluoruraţi, inclusiv derivaţi cu oxigen şi azot lineari sau ciclici [18].

În timp ce experienţele biologice cu Fluosol-DA au progresat rapid nu s-au găsit mulţi compuşi mai

valoroşi. Astfel, de la primul simpozion de lichide organice inerte, destinat transportului de oxigen biologic, de la Atlantic City, din 1969, până în prezent nu s-a găsit un produs chimic pur folosibil singur în acest scop [13]. Perfluorooctilbromura este totuşi un produs de excepţie.

Pretenţiile pentru compuşii organofluoruraţi destinaţi a fi folosiţi ca înlocuitori de sânge sunt deja cunoscute. Unele, cum sunt: inerţia chimică, toleranţa biologică şi capacitatea de eliberare a oxigenului sunt imperative. Altele, cum sunt: stabilitatea pe termen lung a emulsiilor, fezabilitatea industrială, costul şi persistenţa în circuitul sanguin determină măsura utilităţii lor şi a valorii lor comerciale. Unele dintre criteriile de selectare, cum sunt toxicitatea şi puritatea sunt interdependente, în timp ce altele ca stabilitatea emulsiei şi proporţia de eliberare a oxigenului sunt contrare.

Criteriile de selecţie a compuşilor chimici perfluoruraţi destinaţi unei întrebuinţări bine definite sunt şi ele mai exacte. Astfel de exemplu, pentru tratarea ischemiei cardiace sau cerebrale devin mai importante caracteristicile reologice decât stabilitatea pe termen lung.

## Compatibilitatea biologică a compuşilor destinaţi ca vectori de oxigen

Pentru folosirea de rutină în tratamente umane, absenţa toxicităţii acute şi a celei pe termen lung este o condiţie neapărat necesară impusă compuşilor organici perfluoruraţi, potenţiali vectori de oxigen. Din fericire compuşii perfluoruraţi nu sunt toxici.

Această cerinţă se impune şi surfactanţilor şi cosurfactanţilor, lucru mai greu de îndeplinit, pentru realizarea căruia sunt necesare încercări laborioase.

Impurităţile nu sunt dorite în nici un fel, deoarece prezenţa lor poate avea influenţe necontrolabile. Având în vedere modul de obţinere a compuşilor organici perfluoruraţi, sau a precursorilor lor, pe cale electrochimică sau prin fluorurare cu fluoruri metalice, şansele de a obţine din sinteză compuşi puri sunt reduse.

Cantitatea de emulsie de fluorocarburi ce trebuie administrată unui pacient este de ordinul a câţiva litri. În această situaţie unele impurităţi toxice se pot acumula în organism, cu efecte nedorite. Prezenţa compuşilor toxici poate fi mascată de diluţia cu compuşi netoxici, iar acţiunea toxicelor se poate manifesta tardiv, cu efect cumulativ.

Având în vedere cele prezentate este evidentă nevoia de a folosi, ca înlocuitori de sânge, substanţe pure, controlabile, testate în privinţa caracterului inofensiv al fiecărui component şi al amestecului în timpul trecerii prin corpul uman [16-19].

## Bibliografie


1. VARESCON C., ARLEN C., Le BLANC, M. şi RIESS J.G., J. Chim. Phys., **86**, nr. 10, 1989, p. 2111
2. RIESS J.G., Le BLANC M., Blood Substitutes: Preparation, Physiology and Medical Aplication, Ed. Ellis-Horwood, Chichester, 1988, p. 94
3. RIESS J.G., Proceed 2nd World Surfactant Congress, Paris, mai, **4**, 1988, p. 256
4. ARLEN C., GAUFFRETEAU Y., JEANNEAUX F., Le BLANC M. şi RIESS J.G., Bull. Soc. Chim. Fr., 1985, p. 562
5. Le BLANC, RIESS M. şi J.G., Pure Appl. Chem., nr. 54, 1982, p. 2386
6. KABALNOV A.S., APROSIN D.Y., PAVLOVA-VEREVKINA O.B., PERTSOV A.V., SCIUKIN E.D., Kolloidnâi Jurnal, nr. 48, 1986, p. 20
7. PESTOV A.V., KABALOV A.S., KUMACEVA E.E. şi AMELINA E.A., Kolloidnâi Jurnal, nr. 50, 1988, p. 616
8. SHINODA K., KUNEIDA H., ARAI T. şi ASAIJO H., J. of Phys. Chem., **88**, 1984, p. 5126
9. STUART W. C., J. of Magn. and Magn. Mater., **85**, 1990, p. 277
10. SLOVITER H.A. şi KAMIMOTO T., Nature, nr. 216, 1967, p. 458
11. NAITO R. şi YOKOYAMA K., Tehnical Informatio Series, nr. 5, 1978
12. BELOYARTSEV F.F., MAIEVSKI E.I. şi ISLAMOV B.I., Acad. Sci. URSS, Puşchino, 1983
13. RIESS J.G., Artif. Organs, **1**, nr. 3, 1984, p. 44
14. NAITO R., Plasma Forum, 1980, p. 153
15. NAITO R., YOKOYAMA K., Fluosol-DA, The Green Cross Corporation Tehnical Informatic Series, nr. 5, 1978, nr. 7, 1981
16. Le BLANC M., RIESS J.G., Oxigen carrying colloidal blood substitutes. Fifth international symposium on perfluorochemical blood substitutes,Mainz, 1981, München, W. Zuckschwerdt Verlag, 1982, p. 43
17. PORTELLA C. şi DONDY B., Tetrahedron Letters, **32**, nr. 1, 1991, p. 83
18. YOKOYAMA K., FUKAYA C., TSUDA Y., SUYAMA T., NAITO R., YAMANOUCHI K. şi SCHERER K.V., Symposium on organofluorine compounds in medicine and biology, Amer. Chem. Soc. Nat. Meeting, Las Vegas, March, 1982, în Artif. Organs, **8**, nr. 1, 1984, p.52
19. WEERS G.J., J. of Fluorine Chemistry, nr. 64, 1993, p.73


Intrat în redacţie: 22 III 1994

ION UDREA
DOREL CRIŞAN
YASSER HOURIEH

# Conversia metanului cu dioxid de carbon

## I. Influenţa naturii suportului asupra proprietăţilor catalizatorilor de nichel

C.Z.: 547. 211 : 541. 128

*The nickel catalysts activity in the methane reforming with carbon dioxide, for the $CO/H_2$ mixtures production, necessary in some organic compounds synthesis, was studied.*

*The above catalysts showed a high process activity, offering the possibility to turn the carbon dioxide to a higher value. The results got so far render evident the support nature influence upon the physico-structural and catalytic properties of the studied samples. The silica introduction in the alumina support was found to positively contribute to the nickel-based catalysts activity.*

Criza energetică din ultimii ani a reînnoit interesul pentru chimia " compuşilor $C_1$ " ca CO si $CO_2$, proveniţi în special din prelucrarea cărbunilor. Printre procesele studiate intens în prezent, un loc important îl ocupă conversia catalitică a metanului cu dioxid de carbon în scopul obţinerii de amestecuri $CO / H_2$ utilizate într-o serie de sinteze organice [1-5],procesul oferind avantajul valorificării dioxidului de carbon.

Conform datelor de literatură [6] interacţiunea dintre metan şi dioxid de carbon are loc după următoarele ecuaţii globale:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$K_{p_1} = \frac{P^2_{CO} \cdot P^2_{H_2}}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}$$

$$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O \quad (2)$$

$$K_{p_2} = \frac{P^4_{CO} \cdot P^2_{H_2O}}{P_{CH_4} \cdot P^3_{CO_2}}$$

Reacţia (2) rezultă prin combinarea reacţiei (1) cu reacţia:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (3)$$

Conf. dr. ION UDREA, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie, ing. DOREL CRIŞAN, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică, conf. dr. YASSER HOURIEH Baath University, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Homs, Syria

$$K_{p_3} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$$

Procesul decurge pe catalizatori de nichel depus pe diverşi suporţi ca: alumina, silice, ciment aluminos etc. Deşi influenţa suportului a fost demonstrată în numeroase lucrări, natura exactă a schimbărilor pe care acesta le aduce într-un catalizator, reflectate în modificarea activităţii şi specificităţii acestuia nu sunt încă suficient elucidate.

Această lucrare a avut ca scop studiul influenţei suportului asupra performanţelor catalizatorului de nichel în reacţia dintre $CH_4$ şi $CO_2$, cât şi abordarea unor aspecte privind mecanismul procesului pe probele studiate.

**Partea experimentală**

Probele au fost preparate prin impregnarea la sec a suporţilor cu soluţie saturată de azotat de nichel astfel calculată încât concentraţia de nichel în catalizatorul finit să fie de 10%

Drept suporţi s-au folosit două alumine de temperatură înaltă ( calcinate la 1473 K ), una de provenienţă industrială cu adaos de 1% dioxid de titan (suportul $S_1$ ), iar cealaltă obtinuţă în laborator prin metoda mecano - topochimică [7] cu adaos de 3% silice ( suportul $S_2$ ).

După impregnare ,probele au fost uscate la 393 K şi reduse în curent de hidrogen la 773 K timp de 4 h.

Fazele cristalografice, dimensiunile cristalitelor de nichel şi suprafaţa metalică s-au determinat din spectrele de difracţie RX.

Suprafeţele specifice ale suporţilor şi catalizatorilor în stare redusă s-au determinat prin metoda BET, iar distribuţia volumului de pori în funcţie de rază prin metoda porozimetriei cu mercur.

Testele de activitate au fost efectuate într-o instalaţie de laborator cu reactor în regim dinamic pe 5 $cm^3$ de catalizator cu granulaţia medie de 1,5 mm la temperaturi de 823-1073 K, viteza spaţială de 1200 $h^{-1}$ şi raport molar $CO_2/CH_4 = 2/1$.

Analiza amestecului gazos la intrarea şi ieşirea din reactor s-a efectuat cromatografic. Apa rezultată din reacţie a fost reţinută intr-un vas gradat, prin condensare cu gheaţă şi acetonă.

**Rezultate şi discuţii**

Principalele caracteristici structurale şi texturale ale suporţilor şi catalizatorilor în stare redusă sunt prezentate în tabelul 1.

Suportul $S_1$ reprezintă o alumină bine cristalizată, cu structură majoritară de $\alpha$ - $Al_2O_3$ şi cu mici cantităţi de $\beta$ - $Al_2O_3$ şi se caracterizează printr-un grad înalt de compactare (densitatea aparentă de 1,936 g/$cm^3$), pori largi ( cu raza majoritară de 6000 Å ) şi un volum de pori relativ mic (0,26 $cm^3$/g).

Suportul $S_2$, care provine dintr-un amestec de hidroxialumocarbonat de amoniu şi hidroxid boehmitic ultramicrocristalin conţine o fracţie amorfă apreciabilă. Deşi a fost calcinată la 1475 K, suportul $S_2$ prezintă însă faze de tranziţie ale $Al_2O_3$ (faza $\theta$) în cantităţi comparabile cu cele ale $\alpha$ - $Al_2O_3$ şi se caracterizează printr-o structură bimodală de pori cu raze majoritare de 560 Å şi 5000 Å, mai mici decât în cazul suportului $S_1$ (tabelul 1 şi fig.1).

În cazul catalizatorilor în stare redusă,variaţia principalilor parametri structurali şi texturali relevă influenţa naturii suportului asupra modului de dispunere a cristalitelor de nichel pe suprafaţă. Astfel, pentru proba Ni/$S_2$ se constată o dimensiune a cristalitelor de nichel de aproximativ 5 ori mai mică şi o suprafaţă a acestora de circa 5 ori mai mare decât în cazul probei Ni/$S_2$.

De asemenea se observă diferenţe semnificativeînevoluţia distribuţiei volumului de pori după raze, pentru cele două probe, comparativ cu suporţii. La proba Ni/$S_2$, maximul curbei de distribuţie a volumului de pori se deplasează spre domenii de raze mai mici (de la 6000 Å la 4370 Å), ca urmare, probabil, a îngustării cavităţii macroporilor existenţi iniţial în suport prin depunerea pe pereţi a unor agregate compacte de nichel. Suportul $S_2$, care conţine o cantitate apreciabilă de pori cu raze sub 1000 Å, prin suprafaţa internă pe care o dezvoltă facilitează depunerea componentei active într-o formă mai dispersă, iar distribuţia volumului de pori în funcţie de raze,în cazul catalizatorului Ni/$S_2$, se caracterizează printr-o deplasare mult mai importantă a maximelor spre raze mai mici decât în cazul probei Ni/$S_1$, ceea ce sugerează formarea unei structuri poroase proprii nichelului metalic depus.

Diferenţele în proprietăţile structurale şi texturale între cele două probe se reflectă în proprietăţile lor catalitice în procesul de conversie a metanului cu dioxid de carbon.

**Tabelul 1**

PROPRIETĂȚILE STRUCTURALE ȘI TEXTURALE ALE SUPORȚILOR ȘI CATALIZATORILOR FAZELE CRISTALINE ALE PROBELOR STUDIATE, DETERMINATE PRIN DIFRACȚIE DE RAZE X

| Proprietăți | Suport | | Catalizator | |
|---|---|---|---|---|
| | $S_1$ | $S_2$ | $Ni/S_1$ | $Ni/S_2$ |
| Faze cristaline | $\alpha$ - $Al_2O_3$<br>$\beta$ - $Al_2O_3$ | $\theta$ - $Al_2O_3$<br>$\alpha$ - $Al_2O_3$ | Ni<br>$\alpha$ - $Al_2O_3$<br>$\beta$ - $Al_2O_3$ | Ni<br>$\theta$ - $Al_2O_3$<br>$\alpha$ - $Al_2O_3$ |
| $D_{Ni}$, Å | - | - | 229,00 | 49,00 |
| $S_{Ni}$, $m^2/g$ | - | - | 24,50 | 114,60 |
| $d_r$, $g/cm^3$ | - | - | 3,92 | 1,992 |
| $d_{ap}$, $g/cm^3$ | 1,936 | 1,364 | 3,87 | 1,221 |
| Suprafața specifică, $m^2/g$ | 4,0 | 17,00 | 6,00 | 22,00 |
| Volum de pori, $cm^3/g$ | 0,260 | 0,404 | 0,240 | 0,516 |

**Tabelul 2**

REZULTATUL TESTELOR DE ACTIVITATE PENTRU CATALIZATORII STUDIAȚI. REZULTATELE TESTELOR DE ACTIVITATE PENTRU PROBELE DE FIER DEPUS PE SUPORȚI ANORGANICI

| $Ni/S_1$ | | | | $Ni/S_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$, K | $X_{CH_4}$, % | $X_{CO_2}$, % | $CO/H_2$, mol/mol | $T$, K | $X_{CH_4}$, % | $X_{CO_2}$, % | $CO/H_2$, mol/mol |
| 823 | 27,52 | 10,98 | 0,97 | 823 | 41,21 | 26,74 | 2,29 |
| 863 | 45,50 | 22,25 | 1,06 | 868 | 60,13 | 39,14 | 2,36 |
| 913 | 58,40 | 30,78 | 1,14 | 928 | 79,69 | 54,28 | 2,41 |
| 953 | 72,72 | 39,31 | 1,19 | 968 | 86,61 | 60,41 | 2,40 |
| 1013 | 84,07 | 47,78 | 1,89 | 1003 | 92,13 | 65,63 | 2,62 |

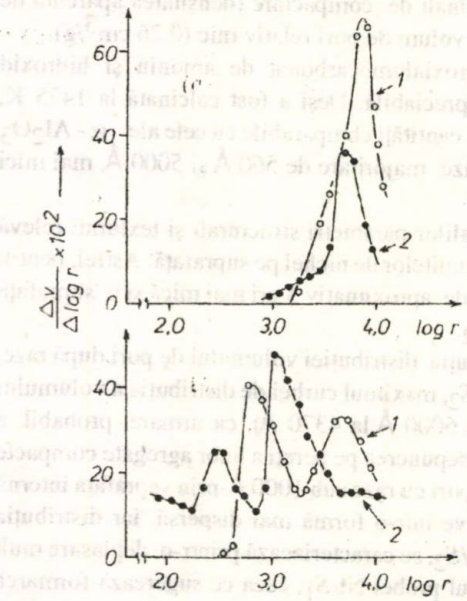



Fig. 1. Distribuția volumelor de pori în funcție de raza pentru suporți (*1*) și catalizatori (*2*): *a* - probe $Ni/S_1$; *b* - probe $Ni/S_2$

După cum se constată din tabelul 2,conversia metanului ($X_{CH_4}$), conversia dioxidului de cabon ($X_{CO_2}$) și raportul $CO/H_2$ rezultat sunt mai mari pentru proba $Ni/S_2$ decât pentru proba $Ni/S_1$ pe intreg domeniul de temperatură studiat.

O informație asupra modului în care se realizează procesul de conversie a $CH_4$ cu $CO_2$ în funcție de natura catalizatorului se poate obține din curbele reprezentând variația presiunilor parțiale ale componentelor produsului de reacție cu temperatura de lucru ( fig. 2, 3 ). Din acest punct de vedere se constată câteva diferențe notabile între cei doi catalizatori, sugerând mecanisme de reacție diferite.În primul rând se poate observa un consum mai mare de reactanți concomitent cu creșteri mai accentuate ale presiunilor parțiale ale monoxidului de carbon și apei pentru catalizatorul $Ni/S_2$ comparativ cu $Ni/S_1$. În schimb, pentru acesta din urmă presiunea parțială a hidrogenului prezintă valori superioare pe întreg domeniul de temperatura studiat, dar scăderea valorilor $pH_2$ la temperaturi mai mari de 950 K denotă o anumită dezactivare a acestui catalizator.

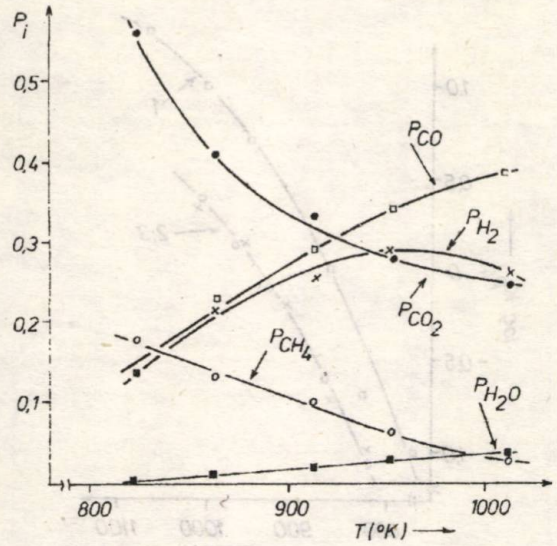



Fig. 2. Variația presiunilor parțiale ale produșilor de reacție cu temperatura pentru proba Ni/$S_1$

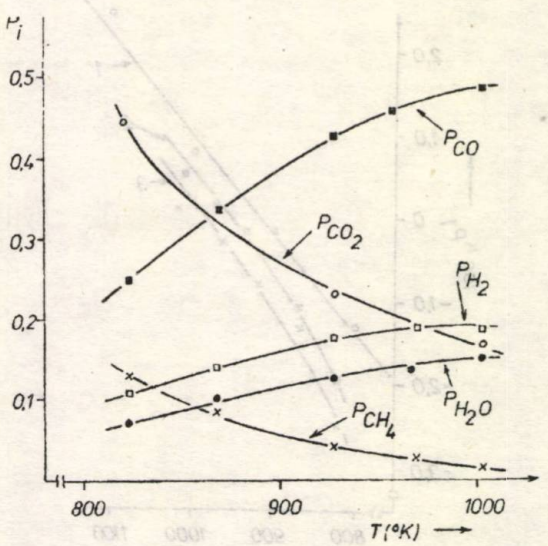



Fig. 3. Variația presiunilor parțiale ale produșilor de reacție cu temperatura pentru proba Ni/$S_2$

După cum au relevat o serie de lucrări [6], procesul de reformare a metanului cu dioxid de carbon nu se desfășoară direct prin înteracțiunea dintre cele două componente, realizarea lui depinzând de existența următoarelor reacții:

- descompunerea inițială a metanului:

$$CH_4 = C + 2H_2 \qquad (4)$$

$$K_{p_4} = \frac{P^2_{H_2}}{P_{CH_4}}$$

- reducerea dioxidului de carbon cu cărbunele format:

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (5)$$

$$K_{p_5} = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$$

Paralel poate avea loc și reacția (3) care explică prezența apei în produsul de reacție.

Activitatea mai ridicată a probei Ni/$S_2$ apare evidentă și din faptul că,pe acest catalizator,procesul decurge mai aproape de echilibru (fig.4),deși curbele experimentale log $K_p$ = f($T$) pentru reacția (4) ale celor doi catalizatori, practic se suprapun (fig. 5).

În cazul reacțiilor (3) și (5), constantele $K_p$ pentru catalizatorul Ni/$S_2$ depășesc valorile de echilibru (fig. 6 și 7) sugerând că dioxidul de carbon se consumă în ambele reacții, în timp ce la catalizatorul Ni/$S_1$ valorile $K_p$ pentru reacția (3) se situează departe de echilibru.

Aceste evoluții confirmă faptul că procesul are loc prin descompunerea inițială a metanului.

Probabil, în cazul probei Ni/$S_1$, carbonul format prin descompunerea metanului nu acționează în totalitate ca reducător al dioxidului de carbon, o parte din el fiind puternic legat de suprafață, micșorând astfel numărul de centri superficiali prin blocare, ceea ce ar putea constitui principala cauză a activității sale globale mai scăzute.

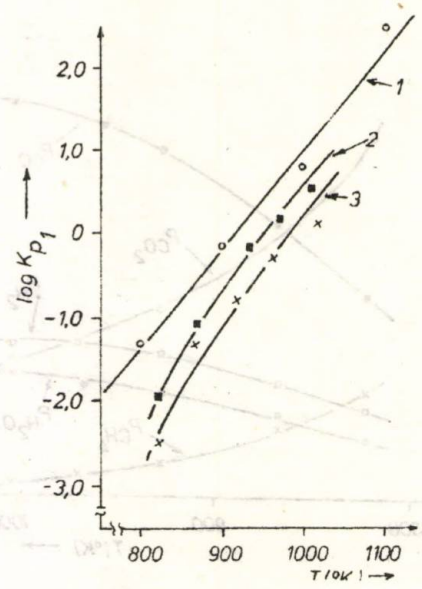



Fig. 4. Variația $K_p = f(T)$ pentru reacția: $CH_4+CO_2 = 2CO+2H_2$; *1* -curba teoretică; *2* -proba $Ni/S_2$; *3* -proba $Ni/S_1$

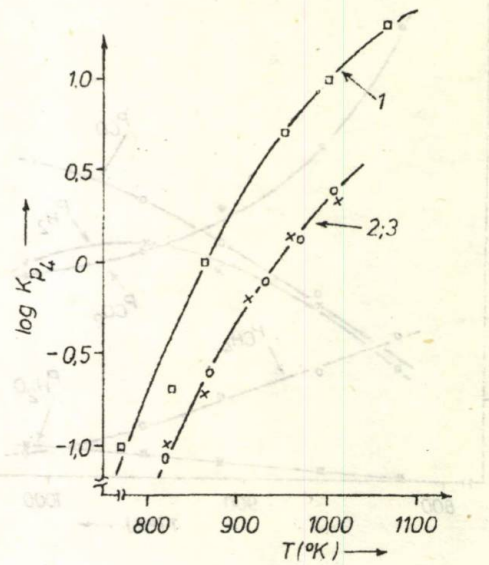



Fig. 5. Variația $K_p = f(T)$ pentru reacția $CH_4 = C+2H_2$; *1* -curba teoretică; *2* -proba $Ni/S_2$; *3* -proba $Ni/S_1$

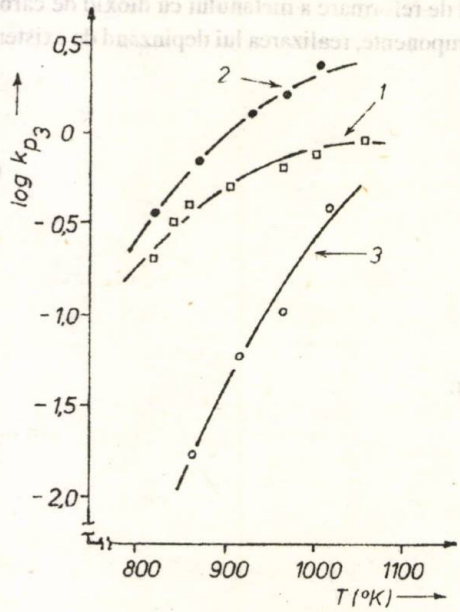



Fig. 6. Variația $K_p = f(T)$ pentru reacția $CO_2+C = 2CO$; *1* -curba teoretică; *2* -proba $Ni/S_2$; *3* -proba $Ni/S_1$

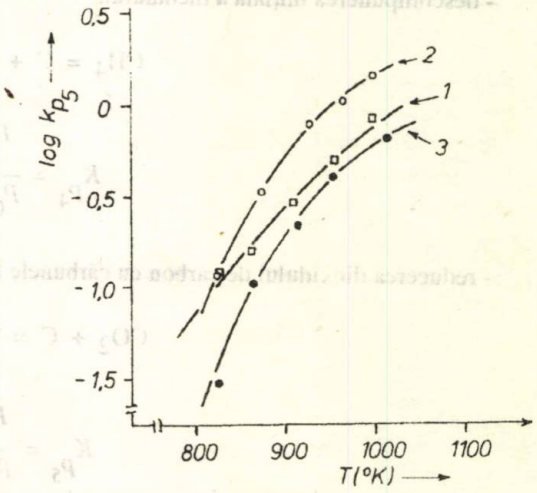



Fig. 7. Variația $K_p = f(T)$ pentru reacția $CO_2+H_2 = CO+H_2O$; *1* -curba teoretică; *2* -proba $Ni/S_2$; *3* -proba $Ni/S_1$

De asemenea, apare evident că proba $Ni/S_2$ favorizează reacția (3) cu formarea apei și a unor cantități mai mari de CO și, deci este mult mai probabil că, în acest caz, procesul să se desfășoare după reacția globală:

$$CH_4 + 2CO_2 = 3CO + H_2 + H_2O \qquad (6)$$

$$K_{p_6} = \frac{P^3_{CO} \cdot P^2_{H_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{CH_4} \cdot P^2_{CO_2}}$$

care reprezintă de fapt o combinare a reacțiilor (3), (4) și (5) și care decurge foarte aproape de echilibru pentru proba $Ni/S_2$ (fig. 8).

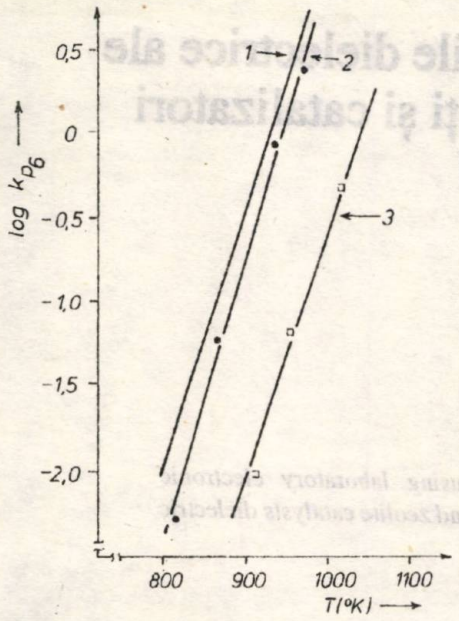



Fig. 8. Variația $K_p$= f($T$) pentru reacția $CH_4+2CO_2 = 3CO+H_2+H_2O$: *1* -curba teoretică; *2* -proba Ni/$S_2$; *3* -proba Ni/$S_1$

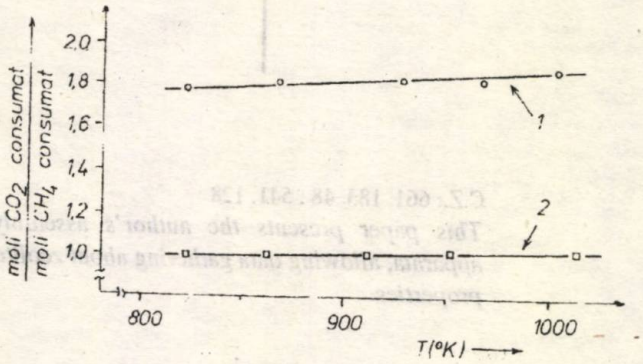



Fig. 9. Variația raportului moli $CO_2$ consumat / moli $CH_4$ consumat = f($T$) pentru: *1* -proba Ni/$S_2$; *2* -proba Ni/$S_1$

O confirmare a acestei supoziții rezultă din valorile rapoartelor moli $CO_2$ reacționat/moli $CH_4$ reacționat, apropiate de 2 pentru proba Ni/$S_2$ și, respectiv, de 1 pentru proba Ni/$S_1$ (fig 9).

După părerea autorilor, activitatea mai mare a catalizatorului Ni/$S_2$ în reacția (3) nu poate fi pusă decât pe seama suportului care fie că, prin suprafața sa realizează o dispersie mai bună a metalului,fie că interacționează cu acesta,conducând la apariția unor noi centri capabili să modifice activitatea catalizatorului.

De asemenea, prezența silicei în suportul $S_2$ pare să contribuie favorabil la proprietățile catalitice ale probei, în concordanță cu rezultatele altor autori [8] care au constatat că Ni/$SiO_2$ a fost cel mai activ în reacția dintre $CH_4$ și $CO_2$.

## Concluzii

Din datele prezentate rezultă posibilitatea valorificării dioxidului de carbon prin utilizarea sa în procesul de reformare a metanului în scopul obținerii de monoxid de carbon și hidrogen, raportul dintre aceste componente depinzând de natura catalizatorului și de condițiile de reacție.

Rezultatele obținute au confirmat că procesul are loc prin intermediul carbonului de suprafață rezultat din descompunerea inițială a metanului.

Comportamentul diferit al celor două probe a evidențiat contribuția suportului la proprietățile catalitice ale sistemelor pe bază de nichel în procesul de reformare a metanului cu dioxid de carbon.

Introducerea silicei în suportul de $Al_2O_3$ are o influență pozitivă asupra proprietăților catalizatorului de nichel.

## Bibliografie

1. CHOUDHARY, V. R., RAJPUT, A.M. și PRABHACAR, B., J. Catal., **139**, 1993, p. 326
2. RUSSIYAN, L.N.,BOZHOP, V.P. și MATKOVSKII, P.E., Izv. Nauk, Ser. Khim, nr. **7**, 1992, p. 1511
3. YU CH., DING, X., SHEN, Sh., Fenzi Cuihua **7**, 1993, p. 151
4. MAMEDOV, A.Kh.,MIRZABEKOVA, S.R.,NURIEV, Sh.A. și ALIEVA, V. S., Neftekhimiya, **32**, 1992, p. 250
5. NISHAMA, Sh., SASAKI, Y., OKADA, H. și ASAKAWA, T., Brevet Japonia J.P. 05, 170, 404, 1993
6. BODROV, I.M. și APELBAUM, L.O., Kinetika i Kataliz, **8**, 1967, p. 379
7. NICOLESCU, I.V.,UDREA, M.,NICOLESCU, A., UDREA, I. și CRIȘAN, D., Rev. Roum. Chim., **33**, 1988, p. 993
8. SODESAWA, A. și DOBASHI, F.N., React. Kinet.Catal Lett., **12**, 1979, p. 107

Intrat în redacție: 24 VI 1994

CORNELIU MANOLIU
DUMITRU MĂNOIU
PAUL Gh. ZUGRĂVESCU
ILIE OLARU

# Proprietăţile dielectrice ale unor zeoliţi şi catalizatori zeolitici. I

C.Z.: 661. 183. 48 : 541. 128

*This paper presents the author's assembly, using laboratory electronic apparata, allowing data gathering about zeolites and zeolite catalysts dielectric properties.*

În dificila problemă a caracterizării unui catalizator se apelează azi la un întreg arsenal de metode fizico-chimice foarte laborioase şi complexe.

Dacă stabilirea compoziţiei chimice a componenţilor majori nu mai constituie o dificultate pentru chimia analitică modernă, stabilirea impurităţilor, care pot fi uneori şi promotori, este încă destul de dificilă şi necesită o aparatură modernă ca spectrometria de absorbţie atomică, spectrometria cu plasmă cuplată inductiv, spectrometria cu raze X, sonda electronică ş.a.m.d., iar stabilirea unor repere structurale este legată de difracţia cu raze X, de spectrometria de absorbţie sau reflexie în I.R., de microscopia electronică, de difracţia electronică, de analiza termo-diferenţială şi termo-gravimetrică şi alte tehnici sofisticate.

Toate acestea, după cum se poate uşor deduce, necesită o aparatură foarte complexă, cercetători cu experienţă în utilizarea ei şi pun serioase probleme de întreţinere şi funcţionare la parametri de utilizare.

Ce este însă de remarcat în mod deosebit, este faptul că nu totdeauna rezultatele obţinute, cu acest arsenal de metode fizice şi chimice, pot să ateste activitatea catalizatorului obţinut sau realizat după o reţetă tehnologică riguroasă.

Rezultatele în această direcţie pot fi obţinute numai prin punerea catalizatorului în condiţii reale de lucru pentru care a fost creat, urmărindu-se cantitativ produşii de reacţie obţinuţi, precum şi raportul dintre ei. Acest lucru se realizează în laborator sau în instalaţii micropilot, iar pe baza produselor de reacţie analizate cromatografic sau prin spectrometrie de masă, se pot stabili performanţele reale ale catalizatorului testat. Dar această ultimă investigaţie, pe lângă o aparatură pretenţioasă, cere timp. De altfel totalitatea investigaţiilor menţionate necesare cunoaşterii performanţelor unui catalizator, se realizează într-un interval de timp destul de lung, de ordinul zilelor.

O industrie, care are ca obiect tehnologia de obţinere în flux continuu a catalizatorilor, nu îşi poate permite să aştepte un timp îndelungat de la o şarjă la alta pentru verificarea calităţii fiecărei şarje sau lot obţinut. O astfel de durată, care produce o strangulare în fluxul de fabricaţie, este inacceptabilă pentru o industrie competitivă de obţinere a unui catalizator sau semifabricat cum este în speţă cazul zeoliţilor artificiali.

Este necesar un test rapid, care să ateste calitatea produsului cu o siguranţă de cel puţin 75%.

Un astfel de test a fost căutat de autori într-un domeniu în care literatura de specialitate privind catalizatorii nu aminteşte nimic şi anume, variaţia proprietăţilor dielectrice şi feroelectrice ale catalizatorilor în frecvenţe audio şi radio.

Plecând de la faptul bine cunoscut că materialele ceramice folosite în industria electrotehnică se testează cu asemenea metodă, s-a cercetat determinarea proprietăţilor dielectrice ale unor zeoliţi sintetici şi ale unor catalizatori de tip zeolitic obţinuţi prin modificarea zeolitului de tip ZSM-5, printr-o metodă adaptată, bazată pe acest principiu.

Dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Analytical-Consulting, Ploieşti, dr. ing. DUMITRU MĂNOIU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Instalaţii Petrochimice, Ploieşti, dr. chim. PAUL Gh. ZUGRĂVESCU, Chiminform Data S.A. Bucureşti, chim. ILIE OLARU, Vega S.A. Ploieşti.

## Partea experimentală

Pentru experimentarea metodei s-a utilizat zeolitul de bază tip ZSM-5 obținut din loturile industriale preparate în cadrul S.C. VEGA S.A. - Ploiești, pe baza tehnologiei clasice descrisă în literatura de specialitate.

Caracteristicile fizico-chimice specifice Zeolitului ZSM - 5 sunt: cristalinitate cuprinsă între 63 și 98%; raportul Si: Al 25 până la 27; conținutul de sodiu cuprins între 0,2 - 0,5%.

În scopul caracterizării activității catalitice a probelor de zeoliți și catalizatori, s-a folosit reacția de disproporționare selectivă a etilbenzenului, în dietilbenzen urmărindu-se, în special, variația conversiei etilbenzenului și selectivitatea la izomer *para*.

Probele de zeoliți și de catalizatori au fost mai întâi calcinate în curent de aer la 550°C timp de 4h, după care au fost puse în condiții de reacție utilizând tehnica "flow sistem". Produsul de reacție s-a analizat gaz cromatografic utilizând o coloană de 4 m lungime din oțel inox, cu diametrul de 3 mm umplută cu o fază staționară din Celite - 545 (60/80 mesh) impregnată cu Bentone - 34 și dinonyl phthalate. Pe baza acestor teste s-au ales 11 probe, luându-se probe extreme, cât și relativ intermediare în reacția de disproporționare a etilbenzenului.

Aparatura folosită (fig. 1) a fost de concepție proprie, construită pe baza datelor din literatura de specialitate, fiind formată din mai multe module după cum urmează: *1* - modul alimentator cu tensiune joasă și stabilizată; *2* - generator de frecvență cu rețea Wien; *3* - punte Sauty; *4* - amplificator inversor; *5* - voltmetru electronic cu 6 trepte de măsură; *6* - traductorul (celula de măsură).

Toate aceste module formează un singur ansamblu, legătura între generator și punte făcându-se printr-un transformator separator ridicător, iar ca instrument de măsură la voltmetrul electronic, s-a folosit un miliampermetru cu scara de 100 mA. Generatorul, amplificatorul inversorul și voltmetrul electronic au fost realizate cu amplificatoare operaționale. Piesa cea mai importantă o constituie traductorul, celula de măsură, de concepție proprie, pentru testarea probelor solide de zeoliți sau catalizatori și care trebuie să permită o reproductibilitate bună și să posede o capacitate proprie foarte mică de ordinul câtorva pF.

Aparatura, astfel realizată, s-a dovedit destul de stabilă, devenind aptă pentru măsurători după circa 15-20 min după punerea sub tensiune. Grosimea stratului de probă s-a măsurat cu o precizie de ± 0,01 cm. Cele 6 trepte de măsură fiind de 1000 000, 100 1000, 10 000, 1000, 100 și 10 ohmi, corespunzând treptelor de la 1 la 6, treapta 1 fiind cea mai sensibilă.

Pentru măsurătorile efectuate asupra zeoliților studiați, s-a folosit cu predilecție scara 2 de sensibilitate.

Pentru a avea un reper de măsură, scara voltmetrului electronic a fost etalonată, trasându-se o curbă de calibrare cu o serie de capacități etalon de valoare cunoscută.

Constanta dielectrică ε a fiecărei probe testate a fost calculată după relația cunoscută:

$$\varepsilon_F = \frac{C \times 4 \times \pi \times d}{S}$$

Pentru frecvența de lucru, $F$, folosită,

$C$ este capacitatea în pF citită pe curba de calibrare;

$d$ - grosimea stratului de probă în cm;

$S$ - suprafața electrozilor celulei de măsură în $cm^2$.

În mod practic relația:

$$\frac{4 \cdot \pi}{S} = k$$

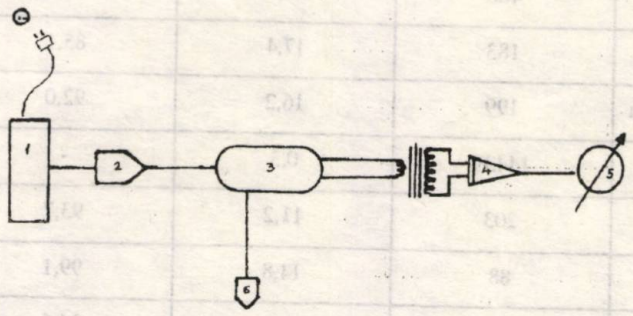



Fig. 1. Schema instalației de testare

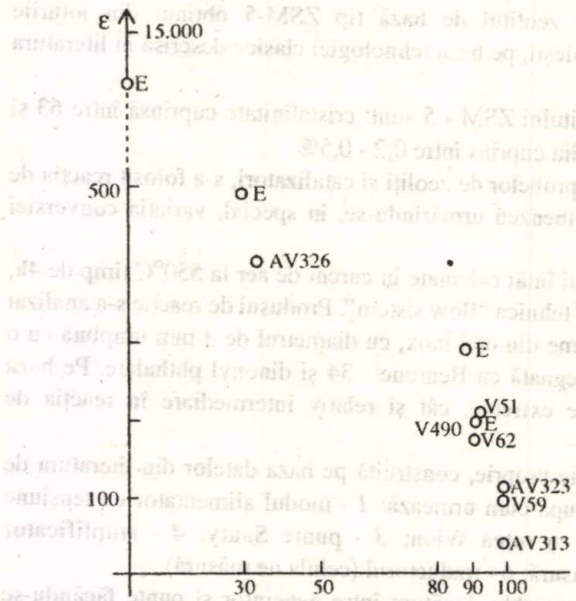


Fig. 2. Reprezentarea grafică a rezultatelor

reprezintă o valoare constantă k pentru traductorul folosit. Valoarea d (grosimea de strat a probei) variază experimental foarte puțin, în funcție de erorile de încărcare cu probă a traductorului, în general cu ± 0,03 cm pentru grosimi de strat în jur de 0,20-0,26 cm. Frecvența de lucru se stabilește experimental, astfel încât pentru 2 probe de catalizator, una activă și una uzată, fie inactivă, să se obțină o diferență cât mai mare între valorile calculate.

## Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt prezentate date experimentale obținute la testarea a 11 probe de zeoliți și catalizatori zeolitici, a căror selectivitate a fost determinată în prealabil cu ajutorul reacției model de disproporționare a etilbenzenului, corelare cu valorile obținute în determinările de constantă dielectrică în frecvența de lucru stabilită experimental.

**Tabelul 1**

DATELE DE ACTIVITATE CATALITICĂ ȘI DE CARACTERIZARE A PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE ZEOLIȚILOR ȘI ALE CATALIZATORILOR ZEOLITICI, ÎN CONDIȚIILE DE REACȚIE: TEMPERATURA 678°K, PRESIUNE 15 BARI, VITEZĂ VOLUMARĂ $4^{-1}$, FOLOSIND GAZ PURTĂTOR - HIDROGEN

| Natura probei | Valoarea ε pentru frecvența "F" | Conversie etilbenzen, % mol | Selectivitatea la izomer *para* a catalizatorului, % | Caracteristica selectivității la izomer *para* a zeolitului |
|---|---|---|---|---|
| AV 313 | 48 | 17,1 | 98,9 | f.bun |
| Zeolit etalon bun | 286 | 16,7 | 89,3 | bun |
| V 62 | 169 | 18,5 | 91,6 | bun |
| AV 323 | 110 | 15,3 | 99,2 | f. bun |
| Zeolit etalon slab | 488 | 27,3 | 30,3 | slab |
| V 49 | 183 | 17,4 | 85,1 | bun |
| Catalizator etalon bun | 199 | 16,2 | 92,0 | bun |
| Zeolit etalon slab | 14439 | 0,3 | - | f. slab (inactiv) |
| V 51 | 203 | 11,2 | 93,7 | bun |
| V 59 | 88 | 14,8 | 99,1 | f.bun |
| AV 326 | 401 | 23,1 | 34,6 | slab |

Durata unei astfel de determinări, incluzând mojararea probei în mojar de agat, etalonarea cu capacități de valoare cunoscută, nu durează mai mult de 30-45 min, ceea ce ar permite ca această metodă să se constituie într-un test rapid de fabricație.

Din tabel se observă o destul de bună concordanță, evidențiată mai bine în graficul din figura 2, valorile mai mari pentru ε arată probe cu o selectivitate scăzută (inactivă), pe când valorile mici pentru ε corespund unor probe cu o selectivitate mai bună sau chiar foarte bună, deci foarte active.

Printr-o modificare de cuplare a modulelor și adăugare unui osciloscop, instalația poate servi și la studiul proprietăților fero-electrice ale catalizatorului studiat.

Din datele experimentale cu instalația descrisă, se poate afirma că între proprietățile dielectrice ale catalizatorilor de tip zeolitic (alumino-silicați) și selectivitatea lor catalitică există o interdependență care poate fi folosită ca un test de control rapid al catalizatorului, atât în controlul procesului tehnologic, în exploatarea lui cât și în relațiile comerciale.

Instalația de măsură și testare este ușor de confecționat artizanal, ceea ce ușurează introducerea acestui test în exploatarea curentă.

Este posibil, găsind o frecvență adecvată, această metodă să fie extinsă și la alți catalizatori pe bază de alumino-silicați și chiar pe bază de oxizi de titan. Nu este exclus ca metoda să se poată aplica și altor tipuri de catalizatori pe bază de oxizi.

## Concluzii

Se poate trage concluzia din lucrarea prezentată, că în cazul catalizatorilor studiați, un bun dielectric are drept rezultat un catalizator ineficient pe când un dielectric prost are drept rezultat un catalizator activ, eficient.

## Bibliografie


1. TURCIN, A.M., Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice (traducere din l. rusă), Ed. Tehnică, 1957
2. DORABIALSKA, A., Lucrări practice de chimie fizică-(traducere din l. polonă), Ed. Tehnică, 1958
3. OEHME, F și WIRTH, H, Die Bestimung des molekularen Dipolmomentes-Wissenschaftliche-Technischen Werkstätten GMBH. 8120 Weilheim Oberbayern, 1963
4. BUNGET, I. și POPESCU, M., Fizica dielectricilor solizi, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1978
5. SANDRU, A., Structura, proprietățile dielectrice și feroelectrice ale unor materiale ceramice (teză de doctorat), 1989.


Intrat în redacție: 28 IX 1994

NICOLAE ENE

# Dependența potențialelor redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ de natura chimică a electrolitului topit format din cloruri alcaline și alcalino-pământoase

C.Z.: 541. 135. 2 : 661. 8. 31

*The electrochemical behaviour of $Ti^{+4}/Ti^{+3}$ and $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ redox couples in molten electrolytes, consisting of mixtures of alkali and alkali chlorhides, is described. A dependence of formal electrode potential on the chemical nature and concentration of alkali earth cation was noted in these electrolytes, which point to an enhanced solvent-solute interaction. This interaction turns stronger in the sequence Ba>Sr>Ca>Mg.*

Problema obținerii unor metale cu proprietăți deosebite în condiții cât mai avantajoase economic a devenit o preocupare de vârf în ultimele decenii. Cercetările vizând obținerea electrochimică în săruri topite a titanului pur au demonstrat fezabilitatea procesului, dar nu au dat, până în acest moment, speranțe în ceea ce privește elaborarea unei tehnologii de interes industrial. Din această cauză sunt de interes major elucidarea proceselor chimice și electrochimice, ce au loc în electrolitul topit, aceasta reflectând complexitatea interdependențelor, ce au loc în timpul electrolizei. Un loc prioritar în aceste studii îl ocupă elucidarea aspectelor intime ale procesului electrochimic de reducere a $TiCl_4$ la titan pur. În acest context, în acest articol sunt prezentate unele aspecte electrochimice ale reducerii $TiCl_4$ în electroliții topiți formați din amestecuri de cloruri alcaline și alcalino-pământoase.

## Partea experimentală

### *Materiale și aparatură*

Chimicalele utilizate în studiu au fost de puritate avansată (Merck) nefăcând obiectul nici unei purificări speciale cu excepția clorurilor alcalino-pământoase, care au fost anhidrizate avansat prin intermediul descompunerii termice a complexului $MeCl_2 \cdot NH_4Cl.xH_2O$ în atmosferă de HCl [1]. Toate componentele electrolitului au fost păstrate în exicator pe $P_2O_5$ până la utilizare. Cu ajutorul sărurilor individuale s-au realizat următorii electroliți (rapoarte molare):

$[LiCl - KCl\ (1,37:1])_1$ - $NaCl_{0,220}$;
$[LiCl - KCl\ (1,31:1)]_1$ - $MgCl_{2(0,210)}$;
$[LiCl - KCl\ (1,30:1)]_1$ - $CaCl_{2(0,220)}$;
$[LiCl - KCl\ (1,30:1)]_1$ - $SrCl_{2(0,205)}$;
$[LiCl - KCl\ (1,31:1)]_1$ - $BaCl_{2(0,133)}$;

în care s-a determinat F.E.M. (E) a pilei:

$$M_1 | Ti^{n+} / Ti^{(n-1)+} \text{ în electrolit topit } | M_2$$

în care:

$M_1$ = Mo, W, Ti, Cu (puritate = 99,995);
$M_2$ = grafit spectral pur, de mare densitate.

Celula în care s-au efectuat aceste determinări este redată principial în figura 1, ea fiind confecționată din cuarț.

Dr. chim. NICOLAE ENE, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

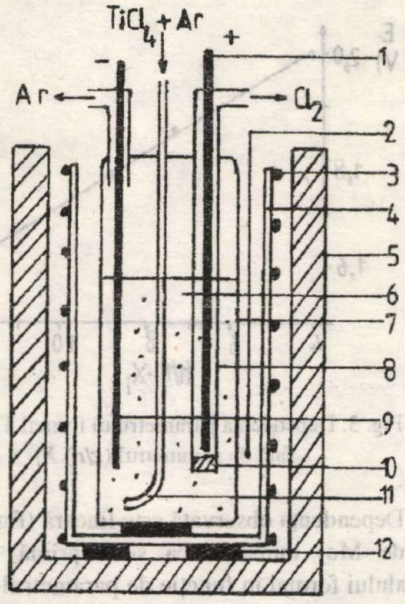



Fig. 1. Celua utilizată la determinarea F.E.M în sistemul $Ti^{n+}/Ti^{(n-1)+}$ - electrolit topit: *1*) catod; *2*) termocuplu; *3*) rezistență la încălzire; *4*) tub ceramic; *5*) mantaua cuptorului; *6*) electrolit topit; *7*) celulă de cuarț; *8*) tub de cuarț; *9*) anod de grafit; *10*) frită de cuarț; *11*) tub de cuarț efilat; *12*) suport ceramic

Introducerea $TiCl_4$ s-a efectuat prin barbotarea prin electrolitul topit a argonului saturat cu $TiCl_4$ în condiții controlate de temperatură de saturare și de debit.Temperatura, la care s-au efectuat determinările, a fost de 757 K cu o stabilitate și precizie de ±5 K pe toată durata experimentului. Determinările potențialelor formale au fost efectuate cu milivoltmetrul DANA 5900 (rezistență de intrare $10^{12}$ Ω ) cu o precizie de ± $10^{-6}$V. Concentrația titanului din electrolitul topit a fost efectuată conform recomandărilor din literatură [2] determinându-se contribuția titanului tetra, tri și bivalent. Toate experimentările au fost conduse la aceeași concentrație totală a titanului și anume 1,6% (în greutate). Indiferent de natura metalului, din care este confecționat catodul, acesta are o suprafață de 0,5 $cm^2$, iar anodul 2,3 $cm^2$.

**Rezultate și discuții**

Deoarece $TiCl_4$ este practic insolubilă în electroliții topiți studiați, introducerea acesteia a fost efectuată sub tensiune. În aceste condiții au loc următoarele echilibre:

$$1)\ Ti^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+}$$
$$2)\ Ti^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{2+}$$
$$3)\ Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti^{o}$$
$$4)\ 2Ti^{3+} \Leftrightarrow Ti^{2+} + Ti^{4+}$$
$$5)\ 2Ti^{2} \Leftrightarrow Ti^{0} + Ti^{4+}$$

Mellgren [4] și Rossokhin [5] au arătat că în aceste tipuri de electroliți topiți clorurați aproximativ 87-91% din titanul total prezent în electrolitul topit este prezent sub formă de $Ti^{2+}$ și mai puțin de 0,01% ca $Ti^{4+}$, deci sunt favorizate echilibrele reprezentate prin reacțiile 1 și 2. În condiții identice (concentrație de titan total, temperatură, electrozi), dar în electroliți topiți conținând cloruri alcalino-pământoase diferite, se constată că potențialul formal al cuplurilor redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ este dependent de natura chimică a metalului alcalino-pământos și de concentrația acestuia.

În tabelul 1 sunt prezentați unii parametrii atomici ai metalelor alcalino-pământoase luate în studiu.

**Tabelul 1**

PARAMETRII ATOMICI AI METALELOR ALCALINO-PĂMÂNTOASE

| parametru \ metal | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|
| $r$(Å) | 0,650 | 0,990 | 1,13 | 1,35 |
| $e/r$ | 3,07 | 2,02 | 1,77 | 1,48 |
| $(1/r).X$ | 0,127 | 0,088 | 0,072 | 0,040 |
| $(z/r).X$ | 0,645 | 0,444 | 0,363 | 0,197 |

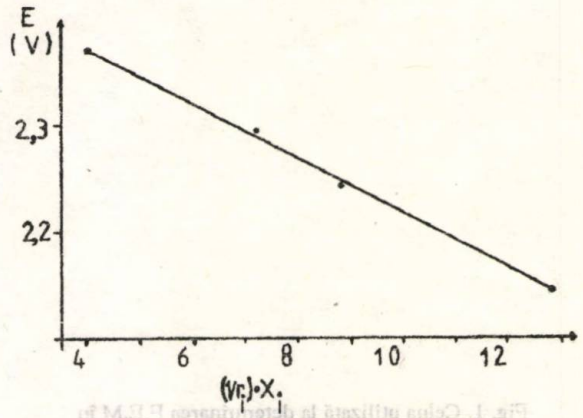



Fig. 2. Dependența potențialului formal $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ față de parametrul $(1/r_i).X_i$

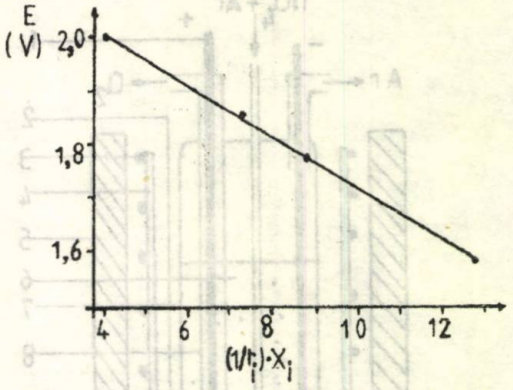



Fig. 3. Dependența parametrului formal $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ față de parametrul $(z/r_i).X_i$

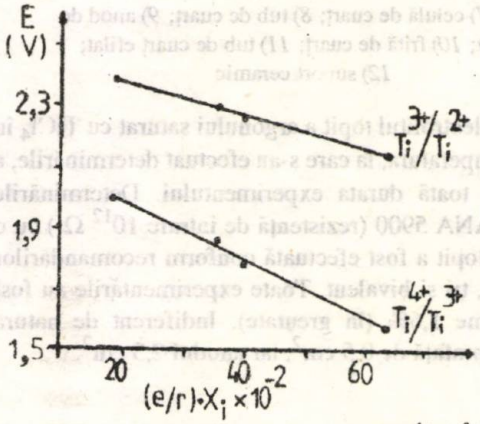



Fig. 4. Dependența parametrului formal $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}Ti^{2+}$ -față de parametrul $(1/r_i).X_i$

Dependența observată este liniară (fig. 2-4, pe catod de Mo) numai dacă se exprimă valoarea potențialului formal în funcție de parametrul $(1/r_i).X_i$ sau $(z/r_i).X_i$ în care $r_i$ este raza cationului alcalinopământos (după Pauling [3]) iar, $X_i$ este fracția molară a clorurii alcalino-pământoase în electrolitul topit și z este sarcina cationului alcalinopământos.

Comportarea determinată experimental este datorată interacțiunii solut-solvent, care la rândul ei este o rezultantă a deformării norului electronic al anionului complex conținând titan în câmpul cationului alcalino-pământos (rezultat al acoperirii parțiale a orbitalilor electronici) și care contribuie la creșterea semnificativă a caracterului covalent al legăturii Ti-Cl.

În afară de aceasta, datorită acțiunii polarizante mai mari a cationilor cu rază mică (la aceeași sarcină) are loc o deformare accentuată a anionului complex $(TiCl_X)^{n-}$, care duce la o destabilizare a sa și implicit la un potențial redox $(TiCl_6)^{n-}/(TiCl_6)^{(n-1)-}$ mai electropozitiv. Totodată se constată că potențialul redox se deplasează spre valori mai electronegative, adică reducerea $Ti^{4+}$ la $Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}$ la $Ti^{2+}$ devine mai dificilă odată cu creșterea razei cationului alcalino-pământos din electrolit. Aceasta este datorată faptului că sunt favorizați energetic compușii conținând titan în stare de valență superioară adică stabilitatea legăturii Ti-Cl crește în seria $Ti^{4+}$ - Cl > $Ti^{3+}$ - Cl > $Ti^{2+}$ - Cl pe măsură ce raza cationului alcalino-pământos din electrolitul topit crește.

**Tabelul 2**

POTENȚIALELE FORMALE ALE CUPLURILOR REDOX $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ȘI $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ ÎN FUNCȚIE DE NATURA CHIMICĂ A METALULUI CATOD

| cuplu / catod / electrolit | $-E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}}$ (V) | | | $-E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}$ (V) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mo | Cu | Ti | Mo | Cu | Ti |
| LiCl-KCl-NaCl | 2,243 | 2,210 | 2,210 | 1,850 | 1,945 | 2,210 |
| LiCl-KCl-$MgCl_2$ | 1,585 | 1,575 | 2,250 | 2,150 | 2,141 | 2,250 |
| LiCl-KCl-$CaCl_2$ | 1,770 | 1,753 | 2,250 | 2,250 | 2,240 | 2,250 |
| LiCl-KCl-$SrCl_2$ | 1,860 | 1,830 | 2,250 | 2,295 | 2,265 | 2,250 |
| LiCl-KCl-$BaCl_2$ | 1,990 | 1,955 | 2,250 | 2,370 | 2,346 | 2,250 |

Pe de altă parte în același electrolit topit dat potențialul formal al cuplurilor redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ este influențat de natura chimică a metalului ce formează catodul (tabelul 2).

Din analiza datelor prezentate în tabelul 2 se observă că, din acest punct de vedere, se pot grupa electrozii studiați în două grupe și anume:

a) electrozi pe care potențialele formale ale cuplurilor redox se stabilesc rapid (practic 30-40 s);

b) electrozi pe care potențialele formale ale cuplurilor redox se stabilesc încet (practic 600-800 s).

Din prima grupă face parte electrodul confecționat din titan pur. Stabilirea, practic, instantanee a echilibrelor redox este datorată reacției chimice la care participă aceasta și anume:

$$3Ti^{4+} + Ti \Leftrightarrow 4Ti^{3+};$$
$$2Ti^{3+} + Ti \Leftrightarrow 3Ti^{2+};$$

sau

$$3Ti^{4+} + 3Ti \Leftrightarrow 6Ti^{2+},$$

ceea ce duce la eliminarea practic, totală, a speciilor tetravalente de titan, deci la eliminarea cuplului redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și la diminuarea ponderii cuplului $Ti^{3+}/Ti^{2+}$, în electrolitul topit rămânând numai specii bi și trivalente de titan. Se poate estima că raportul $Ti^{3+}:Ti^{2+}$ este deplasat preponderent în favoarea speciei $Ti^{2+}$ (un argument în acest sens este valența medie a titanului prezent în electrolit care este de 2,05). Totodată rapiditatea atingerii potențialului staționar, de echilibru, indică atât o viteză de reacție foarte mare, cât și o omogenizare rapidă a electrolitului topit și datorită faptului că produșii de reacție formați pe electrod sunt solubili în electrolit, având coeficient de difuziune mare. La omogenizarea acestuia mai contribuie și agitarea mecanică a electrolitului datorită argonului ce antrenează $TiCl_4$. În această situație sistemul electrochimic se poate descrie ca fiind format numai din cuplurile redox $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ și $Ti^{2+}/Ti$, iar F.E.M. este:

$$E = E^{o}_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]} + E^{o}_{Ti^{2+}/Ti} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ti^{2+}]}{[Ti]}$$

sau:

$$E = E^{0}_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + E^{0}_{Ti^{2+}/Ti} + 0{,}147 \log [Ti^{3+}]$$

Cum parametrii $E^{0}_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}$ și $E^{0}_{Ti^{2+}/Ti}$ sunt constanți, rezultă că valoarea parametrului F.E.M. depinde numai de concentrația ionilor trivalenți de titan din electrolitul topit.

Electrozii din a doua grupă și anume cei confecționați din Mo și Cu fiind practic inerți în electrolitul topit conținând titan nu participă la nici un proces chimic. În această situație în electrolit sunt prezentate numai cuplurile redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$, iar F.E.M. a celulei este:

$$E = E^{o}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} + E^{o}_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}$$

sau:

$$E = E^{o}_{(Ti)^{4+}/(Ti)^{3+}} + E^{o}_{(Ti)^{3+}/(Ti)^{2+}} + 0{,}147\left(\gamma_{oc}\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{2+}]}\right)$$

(admițând contribuția cuplului Mo(Cu)/electrolit ca fiind nesemnificativă în raport cu suma $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$). Deoarece concentrația ionilor de titan tetravalenți este extrem de scăzută (la echilibru numai $7{,}09.10^{-5}$% [5]) valoarea acestui potențial formal este în principal dependentă de concentrația ionilor bivalenți de titan. Deoarece valoarea F.E.M., este dependentă de contribuția fiecărui cuplu redox și cum echilibrul dintre acestea se stabilește în timp relativ încet, rezultă că potențialul staționar, de echilibru, este atins mai încet, iar valoarea sa este diferită de cea obținută în primul caz, fapt observat experimental. Față de situația prezentată în cazul electrodului de titan, în care intervine în expresia F.E.M. potențialul standard $E^{0}_{Ti^{2+}/Ti}$ în cazul electrozilor confecționați din metale inerte, acesta nu mai apare, dar apare în schimb potențialul standard $Ti^{4+}/Ti^{3+}$, care, în cazul anterior, lipsește. De remarcat că valoarea cuplului $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ în

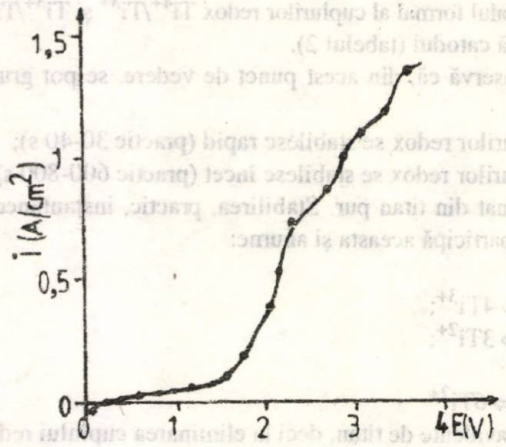



Fig. 5. Curbă curent - tensiune în sistemul $TiCl_4$ - cloruri alcaline și alcalino-pământoase

cazul electrozilor de molibden sau cupru este mai mică decât în cazul utilizării electrodului de titan (diferență de câteva sute de mV), iar a cuplului $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ este relativ independent de natura metalului, din care este confecționat catodul celulei.

Totodată se remarcă o diferență foarte mică (maxim 30 mV) între potențialele formale măsurate pe electrozi de Mo și Cu, indiferent de natura cuplului implicat, indicând caracterul electrochimic comparabil al celor două metale (în situația de față) cu toate că ele sunt situate la distanță mare în tabelul periodic al elementelor (grupa a 6-a, respectiv grupa Ib).

Date suplimentare despre comportarea electrochimică a titanului dizolvat în electroliții studiați au oferit determinările, în care s-a studiat dependența curentului de potențialul aplicat la electrozi. Indiferent de natura chimică a metalului din care este confecționat catodul și a electrolitului topit s-a obținut același tip de dependență (fig.5), tensiunea trecută pe ordonată nu reprezintă tensiunea aplicată, ci tensiunea reală, adică tensiunea aplicată la bornele celulei din care se scade valoarea F.E.M.

Se constată prezența a trei zone de inflexiune, ceea ce corespunde la trei procese electrochimice distincte și anume:

1) $Ti^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+}$ $\quad E_{real} = -1,90 \pm 0,1V$

2) $Ti^{3+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{2+}$ $\quad E_{real} = -2,20 \pm 0,1V$

3) $Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti^0$ $\quad E_{real} = -3,50 \pm 0,1V$

Aceste valori sunt în bună concordanță cu datele de literatură [6-9], indicând că reducerea completă a $Ti^{4+}$ la $Ti^0$ este în proces în trei trepte cu participarea a 1:1 și respectiv 2 electroni.

## Concluzii

Dizolvarea $TiCl_4$ în electroliții formați din cloruri alcaline și alcalino-pământoase este un proces complex a cărui cinetică și desfășurare depinde de natura chimică a solventului topit și de cea a metalului din care este confecționat catodul (la o temperaură dată).

Potențialul formal al cuplurilor redox $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ și $Ti^{3+}/Ti^{2+}$ este dependent de natura chimică și concentrația cationilor alcalino-pământoși, valoarea lor crescând în seria $Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$, datorită puterii de polarizare diferită și implicit a modificării stabilității ionilor complecși conținând Ti. Indiferent de condițiile practice, în care se desfășoară reducerea $TiCl_4$ la Ti, aceasta are loc în trei etape cu participarea globală a patru electroni (1+1+2). Potențialul necesar reducerii $Ti^{4+}/Ti^0$ este de -3,50 V (la curent zero).

## Bibliografie

1. *** Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Brauer G., **1**, Ed. Academic Press, Oxford, 1963
2. WARREN, C.K., ș.a., J. Electrochem. Soc., **104**, nr. 8, 1957, p. 504
3. SPACU, P., GHEORGHIU, C., STAN, M. și BREZEANU, M., Tratat de chimie anorganică, **3**, Ed. Tehnică, București, 1978
4. MELLGREN, S., J. Metals, **9**, nr. 2, 1957, p. 226
5. ROSSOKHIN, B.G., ș.a., Electrochemistry of molten and solid electrolytes, 5, 1967, p. 27
6. MENZIES, I.A., ș.a., Trans. Faraday Soc., **55**, nr. 9, 1959, p. 1581
7. ROSSOKHIN, B.G. și SMIRNOV, M.V., Electrochemistry of molten and solid electrolytes, **5**, 1967, p. 11
8. QUEMPER, F., ș.a., J. Electrochem. Soc., **119**, nr. 10, 1972, p. 1353
9. CHEN.GUANG-SEN, Electrochim. Acta, **32**, nr. 11, 1987, p. 1637

Intrat în redacție: 28 VI 1993

ALEXANDRU DOBROVICESCU

# Instalație criogenică de refrigerare de tip Claude

## Optimizarea treptei de laminare

C.Z.: 621. 592

*This paper presents an analysis of the throttling stage of a Claude refrigeration system. The throttling stage operation is optimized by minimizing the losses due to the internal irreversibility of throttling and heat transfer at a finite difference of temperature in the recuperative heat exchanger.*
*This study was performed accounting for the constructive characteristics and the dynamic conduct of the key pieces of equipment.*
*Thermodynamic optimization of the throttling stage is accompanied by the spefication of the recuperative heat exchanger surface magnitude.*
*By minimizing the internal irreversibility of the throttling stage, a substantial improvement of the performances in the entire cryogenic system is expected.*

Studiul comparativ bazat pe analiza ireversibilității proceselor de lucru din sistemele criogenice (Dobrovicescu,1992) arată că îmbunătățirea performanțelor sistemului de refrigerare de tip Linde cu o laminare se poate realiza prin prerăcirea gazului din curentul primar cu un sistem independent sau prin destinderea sa adiabată într-un detentor.

**Schema instalației**

In figura 1 sunt prezentate schema de principiu și procesele de lucru în diagrama *T-s* ale unei instalații de refrigerare de tip Claude.

O caracteristică deosebit de importantă a acestor instalații este faptul că pot funcționa cu agenți de lucru având coeficientul Joule-Thomson negativ la temperatura mediului ambiant.În acest caz, prin destindere în detentor, gazul este adus într-o stare din interiorul curbei de inversiune, astfel încât prin laminare temperatura scade.

Urmărind realizarea unei diferențe de temperatură în schimbătorul treptei de recuperare apropiată de cea optimă (Bejan,1988)

$$\Delta T_{opt} = \left[ \frac{m_p c_{p_p}}{A_p [k_m k(T_p)]^{1/2}} ln \frac{T_{p_c}}{T_{p_r}} \right] T_p \qquad (1)$$

se observă că, pentru o instalație criogenică de refrigerare sau lichefiere, destinderea adiabată a gazului din curentul primar în mașina detentoare montată în serie, realizează numai o prerăcire a gazului, în timp ce în cazul montării sale în paralel, efectul prerăcirii este amplificat de reducerea debitului de gaz din curentul primar al schimbătorului recuperator.

Conf.dr. ing. Alexandru Dobrovicescu, Universitatea Politehnica Bucuresti, Facultatea de Mecanică

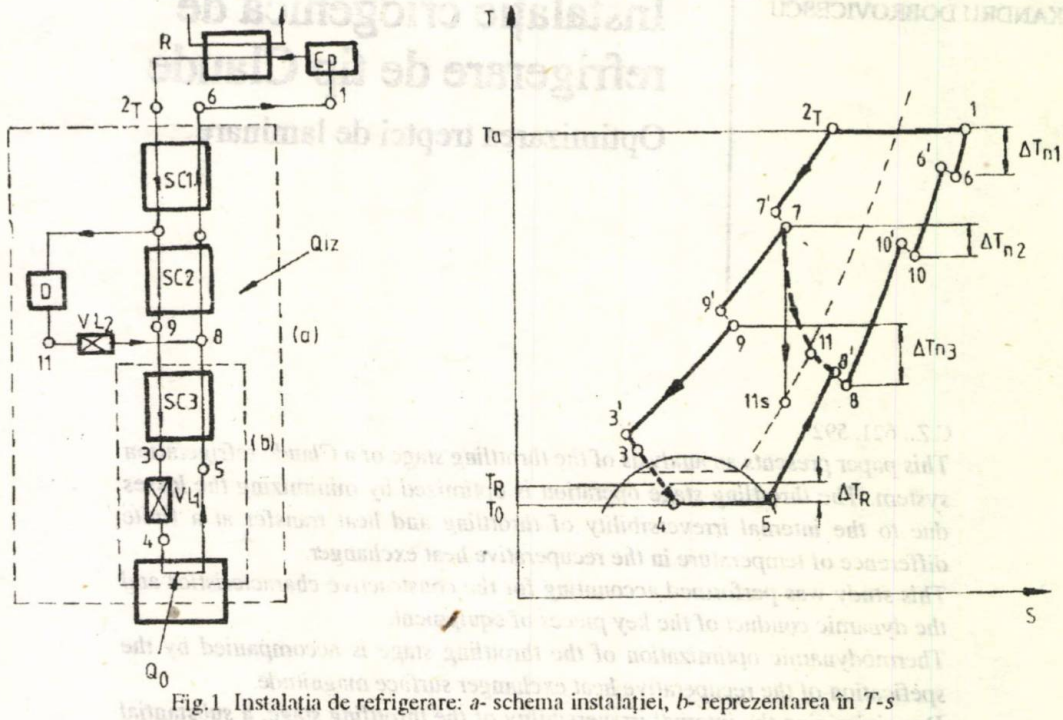



Fig.1 Instalația de refrigerare: *a*- schema instalației, *b*- reprezentarea în *T-s*

Conform condiției de optimizare prezentată în ecuația (1) este de așteptat ca în cazul sistemului Claude în care detentorul este dispus în paralel, perfecțiunea termodinamică a ciclului, reprezentată prin randamentul exergetic, să înregistreze o creștere importantă.

În analiza ciclului real de funcționare, se consideră că pentru fiecare 1kg de gaz comprimat în compresor, o fracțiune F este dirijată in detentorul D unde se destinde adiabatic producând lucru mecanic și răcindu-se (procesul 7-11, fig. 1); restul (1-F)kg de gaz se răcește în schimbătoarele recuperatoare SC2 și SC3 și sunt laminate în continuare în ventilul VL1.

Pentru a evita intrarea în zona vaporilor saturați umezi, destinderea în detentor se realizează până la presiunea intermediară p11 și este urmată de o laminare în ventilul VL2 pâna la presiunea p8 de intrare a gazului din curentul secundar în schimbătorul SC2

Din ecuația de bilanț energetic aplicată unei cantități de 1kg de gaz comprimat care evoluează în conturul (a) (fig.1) rezultă:

$$h_{2_T} + \hat{Q}_0 + \hat{Q}_{iz} = h_6 + \hat{L}_D \qquad (2)$$

unde, $\hat{L}_D = F(h_7 - h_{11})$ este lucrul mecanic cedat mediului exterior de gazul destins în detentor.

Folosind notațiile: $\Delta h_{T_1} = h_1 + h_{2_T}$ - efect de laminare izotermic al gazului la temperatura $T_1 = T_a$ și $\Delta h_{n_1} = h_1 + h_6$ - pierderea de frig datorită recuperării incomplete a căldurii in schimbătorul recuperator SC1 , ecuația de bilanț energetic (2) devine:

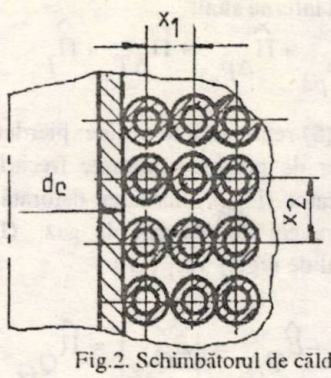
$$\hat{Q}_0 = \Delta h_{T_1} + F \cdot \Delta h_D - \left(\Delta h_{n_1} + \hat{Q}_{iz}\right) \qquad (3)$$

Se remarcă faptul că puterea specifică de refrigerare $\hat{Q}_0$ a instalației este egală cu suma efectului de laminare izotermic la temperatura mediului ambiant și a lucrului mecanic tehnic produs de detentor, din care se scad pierderile datorate recuperării incomplete a căldurii și izolării imperfecte.

**Optimizarea funcționării sistemului criogenic**

Pierderile datorate ireversibilității laminării și transferului de caldură la diferența finită variabilă de temperatură la trecerea gazului prin schimbătoarele recuperatoare se vor determina în funcție de caracteristicile funcționale și constructive ale acestora.

Se consideră că instalația de refrigerare cu detentor și ventil de laminare este echipată cu schimbătoare recuperatoare de tip serpentină (Usiukin, 1976) ale căror caracteristici constructive sunt prezentate în figura 2.




$x_1 = 0.005m$
$x_2 = 0.006m$
$d_c = 0.1m$
$d_i / d_e = 3/5mm$

Fig.2. Schimbătorul de căldură recuperator

Pentru acest tip de schimbător de căldură pierderea de presiune pe partea curentului primar se calculează cu relația:

$$\Delta p_p = f_p \frac{L_m w_p^2}{2 \cdot d_i \cdot \rho_p}, \text{ unde} \qquad f_p = 0,34804 Re_p^{-0,25} \tag{4}$$

Pe partea curentului secundar (de presiune scazută) pierderile de presiune la trecerea gazului prin schimbătoarele recuperatoare se calculează cu ajutorul ecuațiilor criteriale:

$$\Delta p_s = 19,4 \cdot n \cdot Re_s^{-0,1} \frac{w_s^2}{\rho_s} \quad \text{și} \quad Nu_s = 0,009 Re_s^{1,1} \text{ (Usiukin, 1976)}$$

rezultând în final:

$$\Delta p_p = 0,145432 \frac{w_p^{2,75} \cdot \mu_p^{0,25} \left( H_{i_p} - H_{e_p} \right)}{\rho_p \cdot k_{t_s} \cdot \Delta T_m} \tag{5}$$

$$\Delta p_s = 1026,096 \frac{m (H_{i_p} - H_{e_p}) Re_s^{-0,1} \cdot w_s^2}{n_s \Delta T_m \left( D_{m_i} + d_c \right) \rho_s \cdot k_{t_s}} \tag{6}$$

Agentul de lucru utilizat este azotul.

Observând că procesele funcționale ale treptei de laminare exercită o influență majoră asupra performanțelor întregii instalații, se va urmări comportarea instalației de refrigerare în condițiile optimizării parametrilor de lucru ai treptei de laminare.

Pentru calculul treptei de laminare trebuie să se precizeze temperatura de vaporizare a agentului de lucru în camera de refrigerare, starea gazului din curentul primar la intrarea în schimbătorul recuperator și diferența de temperatură la capătul cald al acestuia.

Presiunea și temperatura gazului din curentul primar la intrarea în treapta de laminare (starea 9) se aleg astfel încât efectul izotermic de laminare la temperatura $T_9$ să fie maxim. Starea de intrare a gazului din curentul primar în treapta de laminare să se găsească deci în apropierea curbei de inversiune.

Alegerea numai pe aceste considerente a stării optime de intrare a curentului primar de gaz în treapta de laminare, ține seama numai de obținerea unei cât mai mari puteri frigorifice în camera de refrigerare fără a ține cont de calitatea frigului obținut și de consumul de lucru mecanic.

Singurul criteriu care poate să ia în discuție atât cantitativ cât și calitativ efectul frigorific realizat, este randamentul exergetic al treptei de laminare.

Din bilanțul exergetic al treptei de laminare (fig. 1), contur (*b*) rezultă:

$$\bar{E}_9 + \bar{E}_{Q_0} + \bar{E}_{Q_{iz_3}} = \bar{E}_8 + \sum \bar{\Pi}_i \tag{7}$$

în care pierderile datorate ireversibilității interne sunt:

$$\sum \hat{\Pi}_i = \hat{\Pi}_{\Delta p_{p3}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{s3}} + \hat{\Pi}_{\Delta T_3} + \hat{\Pi}_l \tag{8}$$

Termenii din membrul drept al ecuației (8) reprezintă în ordine: pierderile datorate ireversibilității procesului de laminare corespunzător căderilor de presiune datorate frecărilor din curentul primar și secundar al schimbătorului de caldură recuperator ($\Pi_{\Delta p}$), pierderea datorată transferului de căldură la diferență finită variabilă de temperatură dintre cei doi curenți de gaz ($\Pi_{\Delta T}$) și pierderea datorată ireversibilității procesului de laminare în ventilul de reglaj $VL_1$ ($\Pi_l$).

Observând că:

$$-\hat{E}_{Q_0} = \left|\hat{E}_{Q_0}\right| \quad \text{și} \quad -\hat{E}_{Q_{iz_3}} = \left|\hat{E}_{Q_{iz_3}}\right| = \hat{\Pi}_{Q_{iz_3}}$$

reprezintă exergia puterii frigorifice la nivelul de temperatură $T_0$ și exergia fluxului de căldură pătruns din exterior datorită izolării incomplete (o pierdere externă) și luând în considerare pierderea datorată transferului de caldură la diferență finită de temperatură în camera de refrigerare:

$\hat{\Pi}_{\Delta T_R} = \left|\hat{E}_{Q_0}\right| - \left|\hat{E}_{Q_R}\right|$ , ecuația (7) devine :

$$\hat{E}_9 - \hat{E}_8 = \left|\hat{E}_{Q_R}\right| + \hat{\Pi}_{\Delta T_R} + \hat{\Pi}_{Q_{iz_3}} + \sum \hat{\Pi}_i = \left|\hat{E}_{Q_R}\right| + \sum \hat{\Pi}_{i.e} \tag{9}$$

Rezultă că randamentul exergetic al treptei de laminare se calculează cu relația:

$$\eta_{E_l} = \frac{\left|\hat{E}_{Q_R}\right|}{\hat{E}_9 - \hat{E}_8} \tag{10}$$

Valorile optime ale parametrilor treptei de laminare se obțin în cazul în care randamentul exergetic este maxim.

Se remarcă, astfel, că prin optimizarea funcționării treptei de laminare se precizează parametrii stării de ieșire a curentului primar din treapta de recuperare și respectiv de intrare a curentului secundar.

**Optimizarea parametrilor funcționali ai treptei de laminare**

Studiul, realizat în condițiile $T_R$ = 82K, $T_a$ = 300K, $q_{iz}$ = 2kJ/kg, urmărește găsirea valorilor parametrilor funcționali la intrarea curentului primar în schimbătorul recuperator al treptei de laminare ($p_9, T_9$), a diferenței de temperatură $T_{n3}$ (fig. 1) la capătul cald al schimbătorului de căldură, a diferenței de temperatură $\Delta T_R$ din camera de refrigerare și a vitezei masice $w_{s3}$ a curentului secundar pentru care randamentul exergetic $\eta_{E_l}$ al treptei de laminare este maxim.

Analiza de optimizare globală se realizează parcurgând următoarele etape:

a) Pentru fiecare variantă de studiu valoarea optimă $w_{p3}$ a vitezei din curentul primar se determină din condiția ca suma pierderilor ( $\hat{\Pi}_{SC_3} = \hat{\Pi}_{\Delta p_{p3}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{s3}} + \hat{\Pi}_{\Delta T_3}$ ), datorate ireversibilității laminării gazului din curentul primar și secundar la trecerea prin schimbătorul de căldură recuperator și a transferului de căldură la diferență finită de temperatură, să fie minimă;

b) Se impune $\Delta T_R$ și starea gazului din curentul primar ($p_9$, $T_9$) la intrarea în schimbătorul de căldură recuperator al treptei de laminare și pentru diferite valori ale lui $w_{s3}$ și $\Delta T_{n3}$ se determină valorile optime ale vitezelor $w_{p3}$ din curentul primar; pentru variantele optimizate din punct de vedere al vitezei $w_{p3}$ se calculează valorile randamentului exergetic $\eta_{E_l}$ .

Urmărind variația randamentului exergetic la modificarea vitezei și a diferenței de temperatură $\Delta T_{n3}$ se determină maximul acestuia - denumit maxim local ( $\eta_{E_l}$ ) (fig. 3,a).

Se repetă calculul de optimizare pentru diferite valori ale lui $\Delta T_R$, $T_9$ și $p_9$ (fig. 3-5), reținându-se variantele pentru care se realizează maximurile locale ale randamentului exergetic $\eta_{E_l}$ .

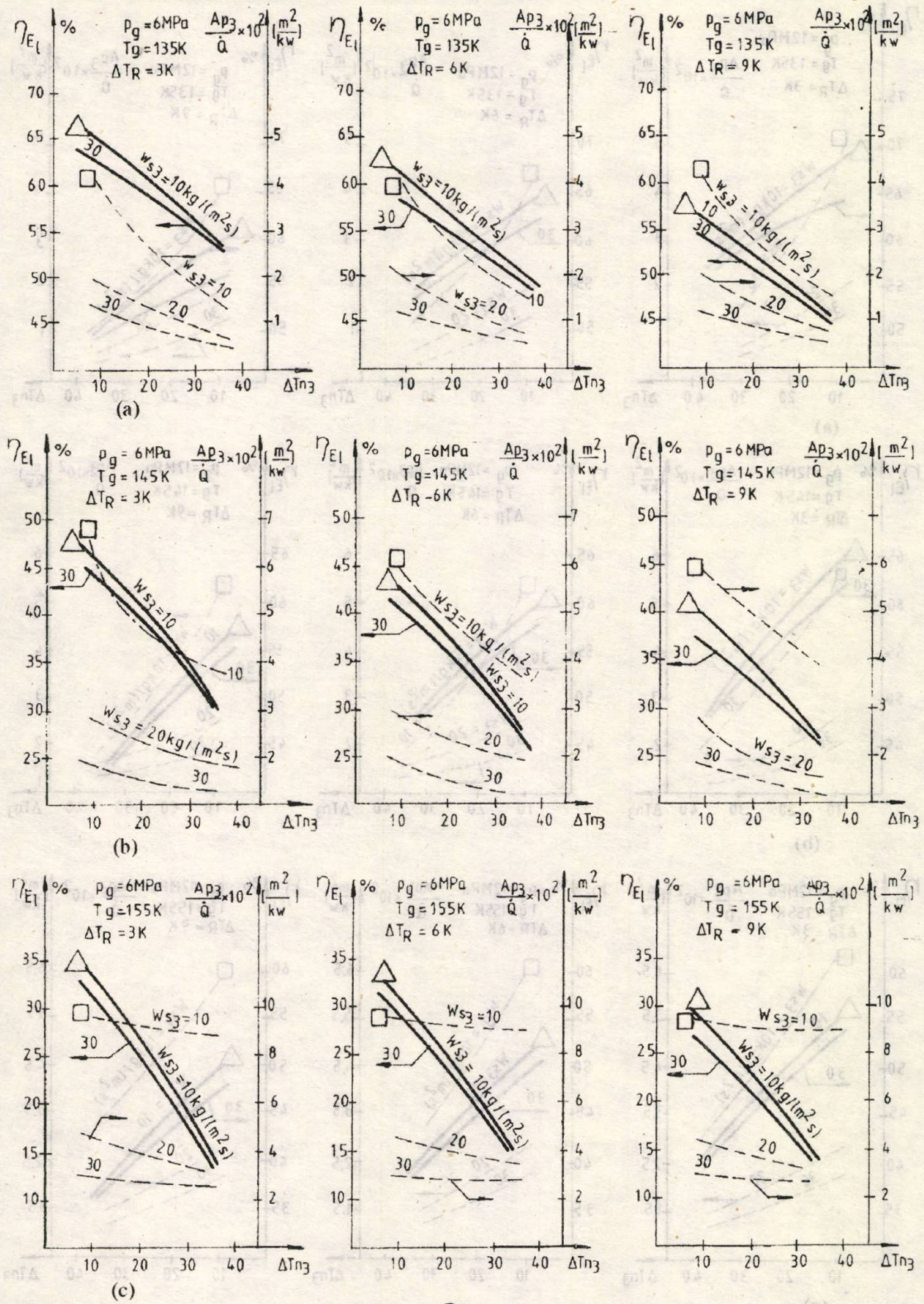



Fig. 3

c) Menținând constante presiunea $p_9$ de intrare a agentului primar în schimbătorul recuperator, se compară valorile maximurilor locale ale randamentului exergetic la variația temperaturii $T_9$ și a diferenței de temperatură $\Delta T_R$ (fig. 6, a, b, c), determinând optimul total corespunzător presiunii $p_9$ ( $\eta_{E_l}$ ).

d) Comparând valorile maximurilor totale ale lui $\eta_{E_l}$ , realizate la diferite presiuni $p_9$ ale curentului primar, se determină varianta pentru care randamentul exergetic este maxim-maximorum (fig. 7).

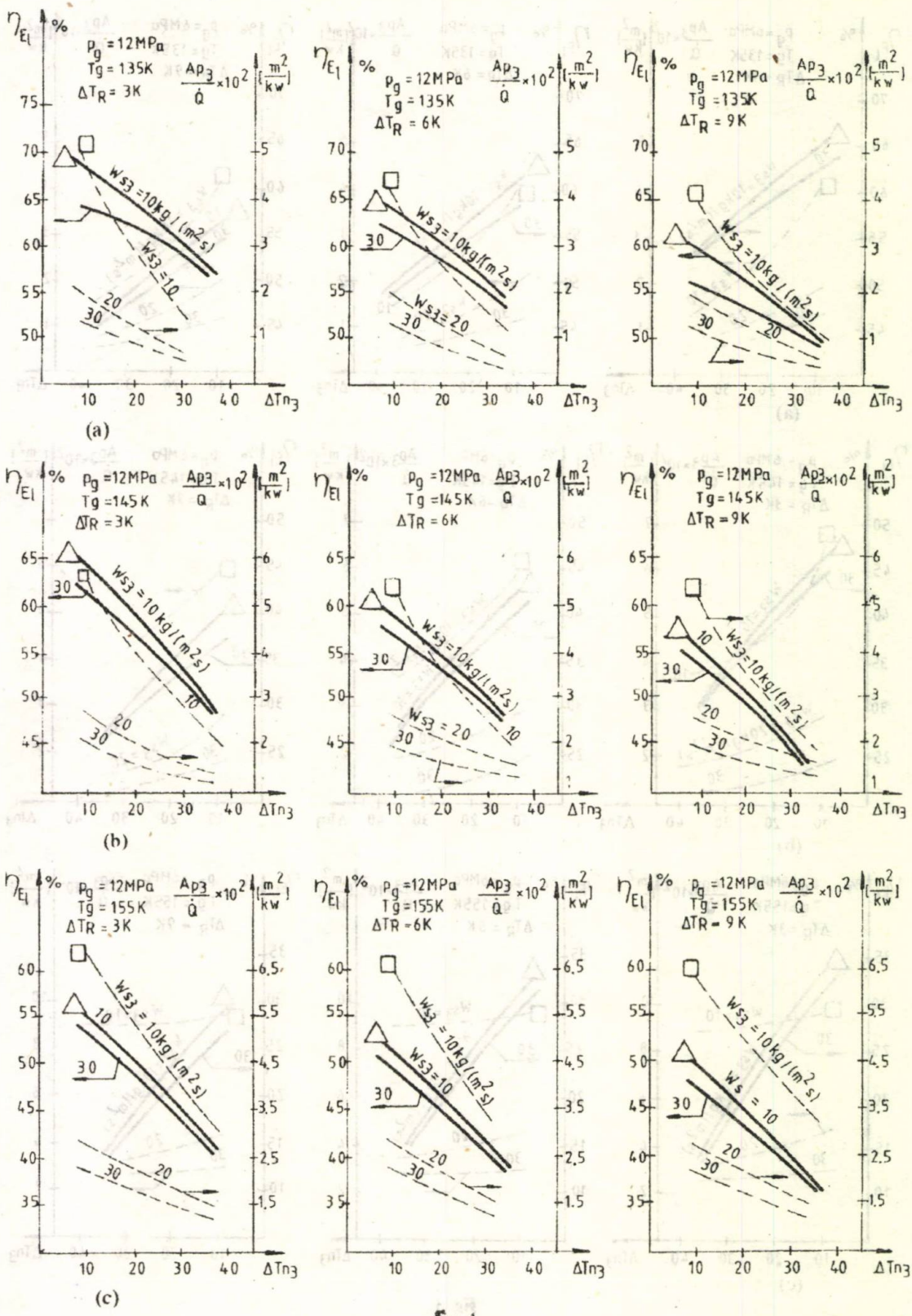



Fig. 4

În ideea realizării unei imagini mai complete a efectelor termoeconomice produse de modificarea unor parametri funcționali ai treptei de laminare, s-au trasat și curbele de variație a suprafeței de schimb de căldură pe partea curentului primar, necesară pentru obținerea a 1kW frig în camera de refrigerare ($A_{p_3}/Q$) (fig.3-7).

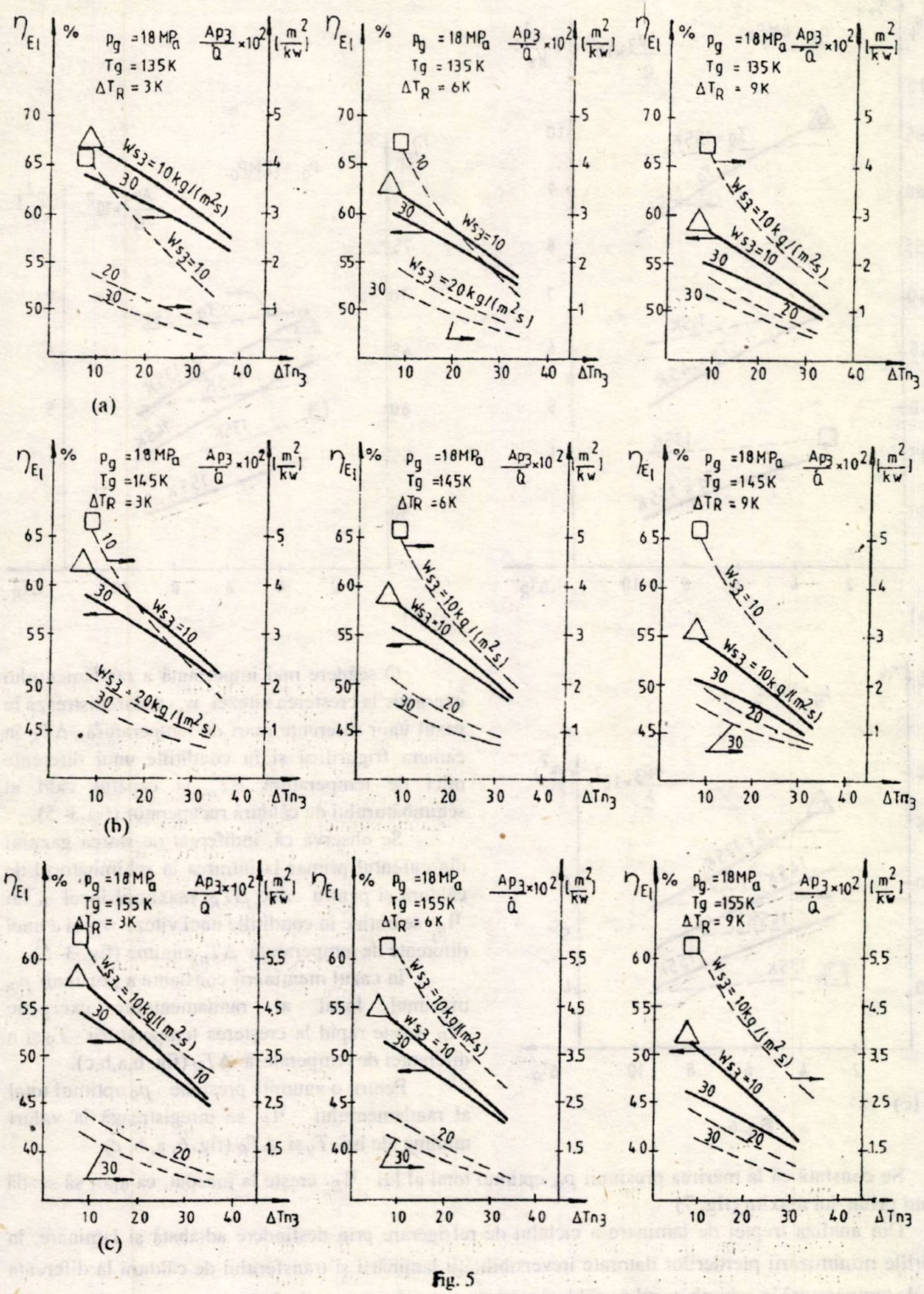
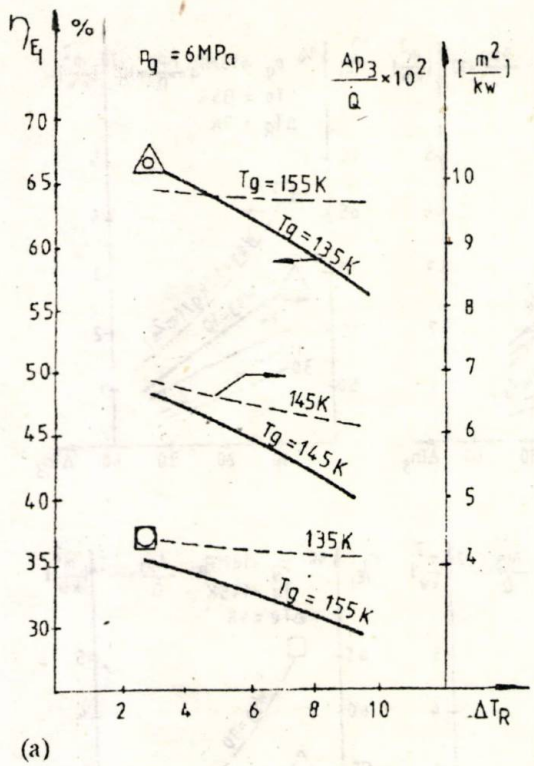



Fig. 5

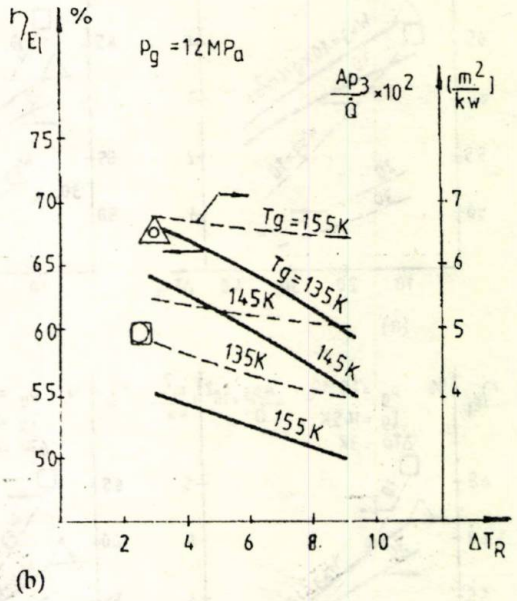
Din analiza figurilor 3-5 se remarcă că, menținând constante starea gazului din curentul primar la intrarea în schimbătorul recuperator ($p_9$, $T_9$) și diferența de temperatură $\Delta T_R$ din camera frigorifică, indiferent de valorile lor, randamentul exergetic $\eta_{E_l}$ al treptei de laminare înregistrează o scădere rapidă la creșterea lui $\Delta T_{n3}$.

Scăderea este cu atât mai pronunțată cu cât temperatura $T_9$ crește în condițiile menținerii celorlalți parametri constanți ($p_9$, $\Delta T_R$).

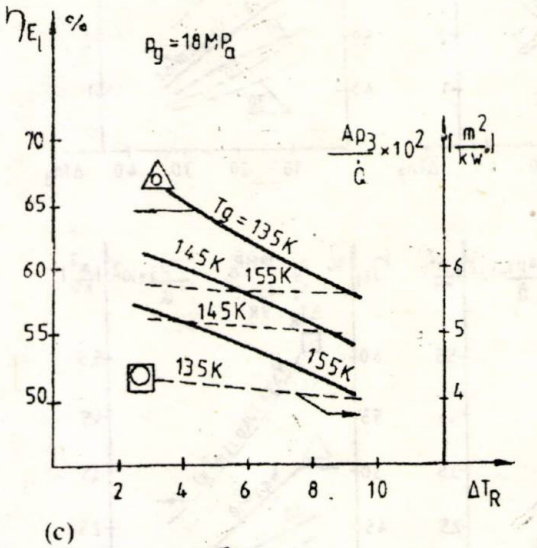
Majorarea vitezei gazului din curentul secundar $w_{s3}$ antrenează o scădere a lui $\eta_{E_l}$, a cărei semnificație se reduce însă, pe măsură ce diferența de temperatură $\Delta T_{n_3}$ crește.




(a)




(b)




(c)

**Fig. 6**

O scădere mai importantă a randamentului exergetic la creşterea vitezei $w_{s3}$ se înregistrează în cazul unor diferenţe mari de temperatură $\Delta T_R$ în camera frigorifică şi în condiţiile unei diferenţe mici de temperatură $\Delta T_{n_3}$ la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator (fig.3- 5).

Se observă că, indiferent de starea gazului din curentul primar la intrarea în schimbătorul de căldură şi pentru orice $\Delta T_R$, maximul local al lui $\eta_{E_I}$ se obţine în condiţiile unei viteze $w_{s3}$ şi a unei diferenţe de temperatură $\Delta T_{n_3}$ minime (fig. 3- 5).

In cazul menţinerii constante a presiunii $p_9$, maximul local al randamentului exergetic $\eta_{E_I}$ scade rapid la creşterea temperaturii $T_9$ şi a diferenţei de temperatură $\Delta T_R$ (fig. 6,a,b,c).

Pentru o anumită presiune $p_9$ optimul total al randamentului $\eta_{E_I}$ se inregistrează la valori minime ale lui $T_9$ şi $\Delta T_R$ (fig. 6, a, b, c).

Se constată că la mărirea presiunii $p_9$, optimul total al lui $\eta_{E_I}$ creşte la început, ca apoi să scadă trecând printr-un maxim (fig. 7)

Din analiza treptei de laminare a ciclului de refrigerare prin destindere adiabată şi laminare, în condiţiile minimizării pierderilor datorate ireversibilităţii laminării şi transferului de căldură la diferenţa finită de temperatură în schimbătorul de căldură recuperator, valoarea maximă maximorum a randamentului exergetic $\eta_{E_I}$ se obţine în jurul presiunii $p_9$ = 12 MPa în condiţiile unor valori minime ale lui $w_{s_3}$, $\Delta T_{n_3}$, $\Delta T_R$, $T_9$ (fig. 7).

Din analiza variaţiei suprafeţei de schimb de căldură pe partea curentului primar, necesară obţinerii a 1kW frig în camera frigorifică($A_{p_3}/\dot{Q}$), se constată că aceasta se reduce la creşterea lui $\Delta T_{n_3}$, fapt datorat, în condiţiile menţinerii celorlalţi parametri constanţi, creşterii rapide a diferenţei medii de temperatură $\Delta T_m$ şi a coeficientului global de schimb de căldură $k_{ts}$; creşterea temperaturii $T_3$ la intrarea gazului din curentul

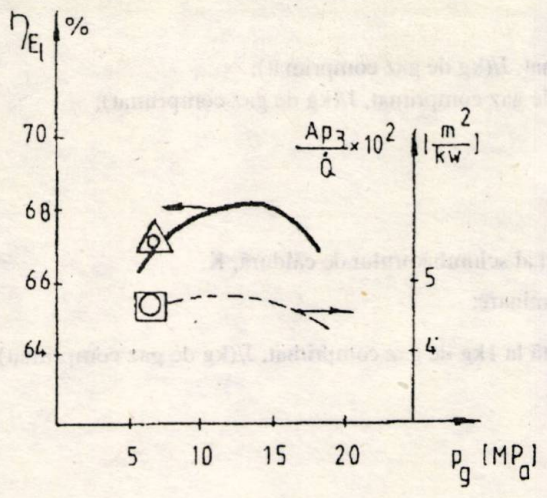



Fig. 7

primar în ventilul de laminare determină scăderea puterii specifice de refrigerare şi implicit majorarea debitului de agent vehiculat, ceea ce estompează efectul scăderii sarcinii specifice a schimbătorului recuperator.

După cum era de aşteptat, creşterea vitezei masice $w_{s_3}$ antrenează reducerea rapidă a suprafeţei de schimb de căldură ($A_{p_3}/\dot{Q}$); la mărirea diferenţei de temperatură $\Delta T_{n_3}$ ritmul de scădere al suprafeţei, se reduce, la majorarea vitezei $w_{s_3}$ (fig.3- 5).

Valorile suprafeţelor specifice ($A_{p_3}/\dot{Q}$), corespunzătoare maximurilor locale ale lui $\eta_{E_I}$, scad la reducerea lui $T_9$ şi creşterea lui $\Delta T_R$ (fig. 6, a, b, c).

Se observă că maximului maximorum al randamentului exergetic $\eta_{E_I}$ îi corespunde şi cea mai mare suprafaţă ($A_{p_3}/\dot{Q}$) (fig. 7).

## Concluzii

În scopul optimizării funcţionării sistemului criogenic de refrigerare de tip Claude a fost analizată treapta de laminare a ciclului.

În condiţiile minimizării pierderilor datorate ireversibilităţii laminării şi transferului de căldură la diferenţa finită de temperatură în schimbătorul recuperator se precizează parametrii stării de ieşire a curentului primar din treapta de recuperare şi respectiv de intrare a curentului secundar.

Optimizarea termodinamică a treptei de laminare este însoţită de precizarea mărimii suprafeţei de transfer de căldură a schimbătorului recuperator corespunzătoare unei sarcini de refrigerare de 1kW.

Analiza întregului sistem de refrigerare în condiţiile unei funcţionări optime a treptei de laminare trebuie continuată cu studiul treptei de recuperare.

## Notaţii

$A$ = suprafaţa de schimb de căldură, $m^2$;
$CR$ = camera de refrigerare;
$D$ = detentor;
$d$ = diametrul ţevii schimbătorului de căldură recuperator, m;
$d_c$ = diametrul corpului central, m;
$D_{m_i}$ = diametrul mediu interior al mantalei schimbătorului recuperator, m;
$\hat{E}$ = exergie raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);
$F$ = fracţiunea de gaz comprimat destinsă în detentor, kg;
$f$ = coeficientul de frecare;
$h$ = entalpie specifică, J/(kgK);
$K$ = compresor;
$k_{t_s}$ = coeficient global de schimb de căldură raportat la o unitate de suprafaţă de transfer de căldură pe partea curentului secundar, $W/(m^2K)$;
$L$ = lungimea ţevii, m;
$\hat{L}$ = lucru mecanic tehnic raportat la 1kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat;
$\dot{m}$ = debit masic, kg/s;
$n$ = număr de ţevi pe înfăşurare şi pe direcţia de curgere a gazului;
$n_i$ = numărul de înfăşurări (pe direcţie transversală);

$p$ = presiune, N/m$^2$;
$R$ = răcitor de gaz;
$\hat{Q}$ = căldură raportată la 1kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);
$\hat{Q}_0$ = sarcina de refrigerare raportată la 1kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);
$SC$ = schimbător de căldură;
$T$ = temperatura absolută, K;
$w$ = viteza masică, k/(ms$^2$);
$\Delta p$ = pierdere de presiune,;
$\Delta T$ = diferența de temperatură la capatul cald al schimbătorului de căldură, K;
$\eta_{E_1}$ = randamentul exergetic al treptei de laminare;
$\hat{\Pi}$ = pierdere datorată ireversibilității raportată la 1kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);
$\rho$ = densitate, kg/m$^3$;

*Indici*

$a$ = mediul ambiant;
$c$ = cald;
$D$ = detentor;
$e$ = ieşire;
$i$ = intern, interior,intrare;
$l$ = laminare;
$m$ = mediu;
$o$ = vaporizare ;
$p$ = curent de gaz primar;
$R$ = refrigerare;
$r$ = rece;
$Q_{iz}$ = căldură pătrunsă din exterior datorită izolării incomplete;
$Q_0$ = sarcină de refrigerare;
$s$ = curent de gaz secundar;
$\Delta p$ = pierdere de presiune;
$\Delta T$ = diferență de temperatură.

## Bibliografie


1. BEJAN, A., "Advanced Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, New York, 1988
2. DOBROVICESCU, AL., Proceedings, Thermodynamics and the Design, Analysis, and Improvement of Energy Systems",ASME WAM, 8-13 November, Anaheim Ca, edited by R.F.Boehm, 1992, p. 119
3. DOBROVICESCU, AL., Proceedings, Energy Systems and Ecology, Cracow Poland, July 5-9, edited by J.Szargut and G.Tsatsaronis, 1993, p. 611
4. DOBROVICESCU, AL., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1987
5. HANDS, B.A.,1983, "NIPROP - a computer package for the thermodynamic and thermophysical properties of nitrogen", Department Report Number 1485/83, Cryogenic Laboratory, Oxford University
6. JACOBSEN, R.T., Stewart, R.B., J.Phys. Chem. Ref. Data, **2**, nr. 4, 1973
7. RADCENCO, V., "Criterii de optimizare a proceselor termice", Ed.Tehnică, 1977
8. RADCENCO,V. şi DOBROVICESCU, AL., Rev. Chim., Bucureşti, **40**, nr. 4, 1989, p. 320
9. RADCENCO,V. şi DOBROVICESCU, AL., Rev. Chim., Bucureşti, **40**, nr. 6, 1989, p. 513
10. RADCENCO, V. şi DOBROVICESCU, AL., Rev. Chim., Bucureşti, **41**, nr. 5-6, 1990, p. 448
11. USIUKIN, I.P., Ustanovski, masini i apparati criogennoi tehniki, Moscova, Piscevaia promislennosti, 1976

GHERGHINA TUDORACHE
BELCU MIHAI
MARIA ILEANA IONIȚĂ

# Îndepărtarea recuperativă a vanadiului din apele reziduale de la termocentrale

C.Z.: 546. 881 : 504

*The possibility to treat some waste waters, discharged from the thermopower stations, concomitently with rendering some useful elements contained a good value, was studied.*

*The composition and structure of the slurries discharged from these waste waters treatment units were studied by emission spectroscopy, chemical analysis, X -ray and IR analyses as well as thermodifferential analysis.*

De la termocentrale care utilizează drept combustibil păcură, cu conținut ridicat de sulf, în care este prezent și vanadiul (96-98 p.p.m), rezultă ape reziduale care conțin vanadiu până la 1 g/l. Aceste ape provin de la spălarea preîncălzitoarelor de aer, care intră în componența generatoarelor de abur.

Spălarea se efectuează cu apă la 80°C, sub presiune (10 atm.), cu un debit de 25 $m^3/h$, timp de 2-3 h și anual se fac în medie 10 spălări la un cazan.

Vanadiul fiind un element deficitar, cu multiple utilizări în metalurgie și în industria chimică, s-a urmărit recuperarea acestuia din apele reziduale, concomitent cu epurarea lor, ceea ce prezintă o importanță deosebită, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere ecologic, vanadiul fiind foarte toxic pentru flora și fauna acvatică.

Dintre procedeele de epurare a apelor reziduale cu conținut de vanadiu descrise în literatura de specialitate s-a ales procedeul prin precipitare, care poate fi considerat un procedeu mixt de epurare-recuperare, deoarece șlamul rezultat în etapa de epurare, care conține compuși de fier și vanadiu, poate fi utilizat direct în metalurgie, servind ca sursă de vanadiu la obținerea oțelurilor aliate.

## Partea experimentală

Pentru lucrările experimentale s-a folosit o apă reziduală de la o termocentrală, cu următoarele caracteristici:

$V_2O_5$ = 0,470 g/l; $Fe_{total}$ = 6,8 g/l; $H_2SO_4$ = 0,186 g/l; *p*H = 2,5; culoare = galben-brun.

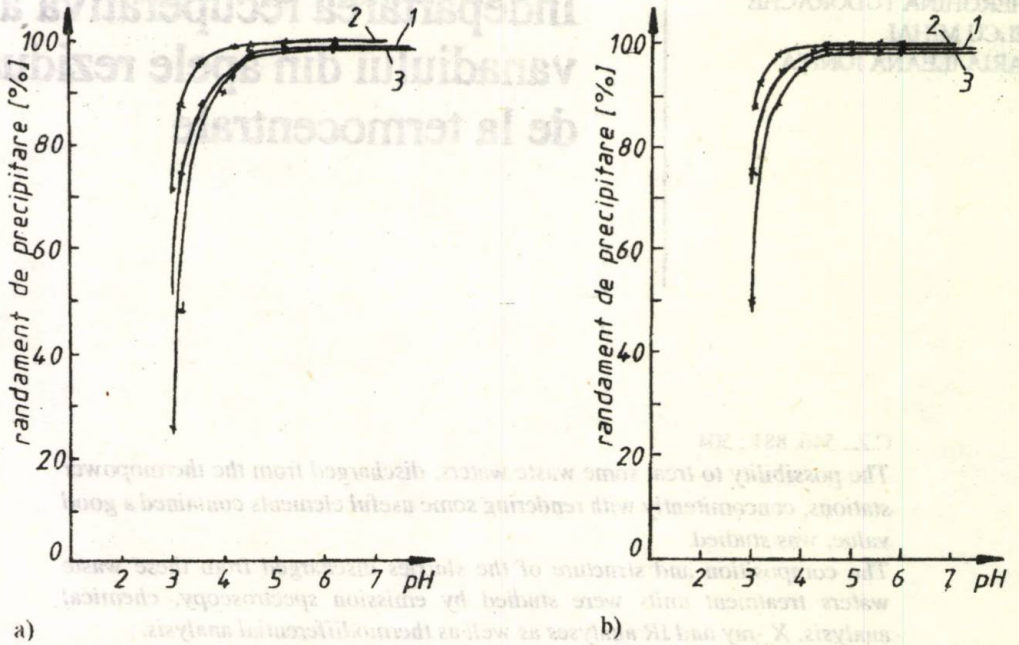
În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru pentru epurarea acestor ape, concomitent cu recuperarea totală a vanadiului, s-au făcut determinări pe probe de 50 $cm^3$, urmărindu-se influența următorilor parametri:

- natura agentului de precipitare;
- *p*H-ul final de precipitate;
- temperatura;
- timpul de agitare.

Reactivii folosiți la precipitare au fost: soluție NaOH 45%, soluție $NH_3$ 25% și suspensie de CaO 50 g/l.

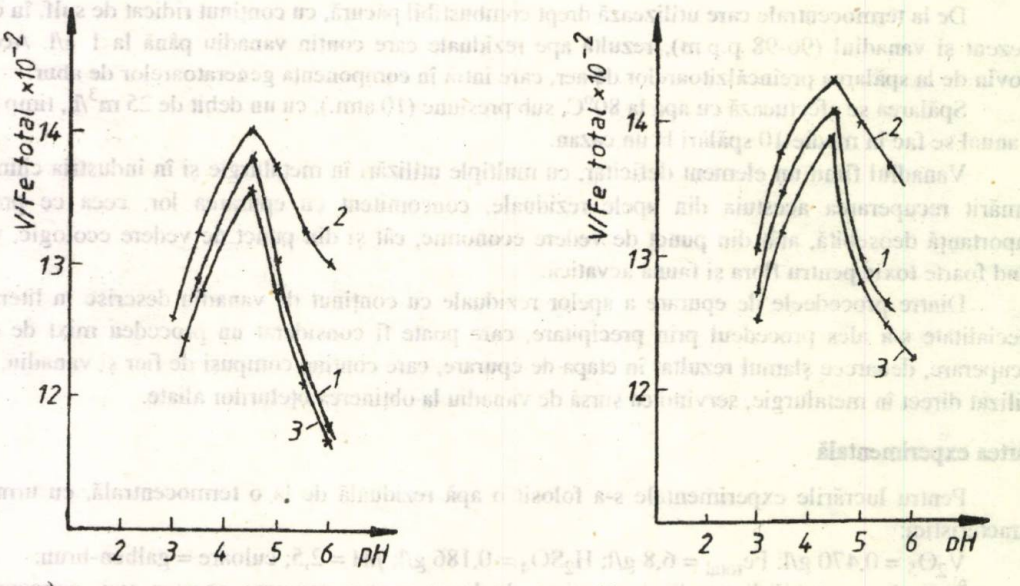
Aceștia s-au introdus în proba de apă treptat, sub agitare, până la atingerea *p*H-ului final de precipitare, care a avut valori cuprinse între 3-6 unități.

Dr. ing. GHERGHINA TUDORACHE, dr. ing. MIHAI BELCU, Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Industrială, ing. MARIA ILEANA IONIȚĂ, ZECASIN S.A., București




a) b)

Fig. 1. Variația randamentului de precipitare cu *p*H-ul: *a* - $T = 20^{\circ}C$; *b* - $T = 80^{\circ}C$ agenți de precipitare: *1* - soluție NaOH 45%; *2* - soluție $NH_3$ 25%; *3* - suspensie CaO 50 g/l




a) b)

Fig. 2. Variația raportului vanadiu/fier total în precipitat cu *p*H-ul: *a* - $T = 20^{\circ}C$; *b* - $T = 80^{\circ}C$ agenți de precipitare: *1* - soluție NaOH 45%; *2* - soluție $NH_3$ 25%; *3* - suspensie CaO 50 g/l

S-a lucrat la două temperaturi $20^{\circ}C$ și $80^{\circ}C$, considerându-se că precipitarea se poate face imediat după obținerea apelor reziduale, sau după o stocare îndelungată.

Referitor la influența agitării, s-a considerat că ea nu este hotărâtoare, fiind necesară numai o dispersie a reactivului în volumul probei de apă. Însă ca rezultatele să fie comparabile, s-a lucrat la aceeași valoare a timpului de agitare ($t$ = 10 min), urmărindu-se să se obțină randamente ridicate de precipitare pentru toți cei trei reactivi.

După aceea, probele au fost trecute în cilindrii gradați de 100 $cm^3$, pentru sedimentarea precipitatelor formate, apoi supernatanatul s-a analizat, determinându-se cantitativ conținutul de vanadiu și fier total.

Pe baza datelor obținute sunt prezentate diagramele din figurile 1-2. În figura 1 se reprezintă variația gradului de îndepărtare a vanadiului în funcție de *p*H-ul final de precipitare, pentru temperatura de

20°C (pct. a) și 80°C (pct. b). Se observă că cele mai ridicate valori ale gradului de îndepărtare a vanadiului se obțin utilizând ca reactiv de precipitare soluție de $NH_3$ 25% și lucrându-se la temperatura de 80°C.

În figura 2 se reprezintă variația raportului V/Fe total în precipitat, în funcție de *p*H-ul final de precipitare, pentru temperatura de 20°C (pct. a) și 80°C (pct. b) pentru a se stabili condițiile în care se obține șlamul cu cel mai ridicat conținut în vanadiu (valoarea maximă a raportului) și *p*H-ul corespunzător.

Cantitatea de vanadiu existentă în precipitat s-a calculat prin diferența între cantitatea inițial prezentă în proba de apă reziduală și cea rămasă în apa epurată.

Similar a fost determinată și cantitatea de Fe total din șlam. Cantitățile de V și Fe total au fost calculate pentru 50 $cm^3$ probă de apă reziduală luați în lucru.

Se constată că șlamul cu cel mai ridicat conținut în vanadiu, se obține tot cu soluție de $NH_3$ 25% ca agent de precipitare, raportul V/Fe total având un maxim pronunțat. Utilizarea acestui reactiv pentru aplicațiile practice ridică însă probleme deosebite.

La alegerea agentului de precipitare este necesar să se aibă în vedere atât aspectele economice, cât și cele tehnice.

La utilizarea oxidului de calciu se satisface criteriul economic, costul reactivului fiind redus. Este însă necesar să se țină cont de faptul că în urma neutralizării cu lapte de var se obține un șlam cu conținut ridicat în sulfat de calciu, care este un balast, diminuând conținutul în vanadiu și ridicând în același timp probleme de natură tehnică, energetice și de transport, reducând eficiența. Cu toate că are preț de cost ridicat, hidroxidul de sodiu elimină aceste probleme cât și pe cele ridicate de soluția de amoniac.

Privitor la temperatura de lucru este de dorit ca precipitarea să se facă la 80°C, adică imediat după spălarea preîncălzitoarelor și la un *p*H final = 4,5, când se obțin randamente mai ridicate cu toți cei trei reactivi, peste 90%, iar raportul V/Fe total din precipitat are valoarea maximă. Se constată că variația raportului $V/Fe_{total}$ cu *p*H-ul duce la curbe cu maxim pronunțat. Aceasta se datorează faptului că alături de dependența precipitării vanadiului de pH, există și cea a fierului prezent în apa reziduală, sub formă bivalentă și trivalentă, hidroxizii acestuia formându-se la valori diferite ale *p*H-ului.

Astfel la valoarea *p*H, la care gradul de precipitare a vanadiului este ridicat, începe și precipitarea hidroxidului de Fe(II) care este completă la valori mai ridicate ale acestuia. În procesul precipitării, s-a urmărit obținerea unui șlam cu conținut cât mai ridicat în vanadiu, în raport cu fierul.

În vederea îmbunătățirii procedeului de epurare a apelor reziduale provenite de la termocentrale concomitent cu valorificarea vanadiului, șlamurile obținute în condiții optime de lucru folosind ca agent de precipitare soluție NaOH, 45% proba 1 și suspensie de CaO 50 g/l proba 2 și uscate la temperatura camerei, au fost caracterizate din punct de vedere chimic și fizico-chimic.

Inițial s-a efectuat analiza prin spectroscopie de emisie, pentru determinarea elementelor prezente în șlam.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

După aceea, elementele majore și anionul $SO_4^{2-}$ s-au determinat cantitativ, prin metodele obișnuite. Rezultatele sunt trecute în tabelul 2.

**Tabelul 1**

ANALIZA SPECTRALĂ

| Nr. probei | Elemente majore | Elemente $10^{-1}$% | Elemente $10^{-1}$-$10^{-2}$% | Elemente $10^{-2}$-$10^{-3}$% |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Fe, V, Na | Al, Ni | Ca, Si, Mn, Mg | Cr |
| 2 | Fe, V, Ca | Al, Ni | Na | Mg, Si, Mn |

**Tabelul 2**

ANALIZA CHIMICĂ

| Nr. probei | Fe, % | V($V_2O_5$), % | Ca, % | Na, % | $SO_4^{2-}$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 41,98 | 4,93(9,42) | 0,055 | 4,83 | 14,57 |
| 2 | 39,42 | 1,99(5,07) | 3,25 | 0,094 | 19,49 |

**Tabelul 3**

ANALIZA CU RAZE X

| Nr. crt. | Proba 1 | | $Fe_2O_3$ | | Proba 2 | | $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | d,Å | I% | d,Å | I% | d,Å | I% | d,Å | I% |
| 1 | 4,852 | 5 | 4,85 | 6 | 6,08 | 60 | 6,1 | 40 |
| 2 | 2,970 | 30 | 2,97 | 28 | 4,30 | 80 | 4,34 | 50 |
| 3 | 2,525 | 100 | 2,53 | 100 | 3,07 | 80 | 3,05 | 70 |
| 4 | 2,090 | 18 | 2,10 | 32 | 2,68 | 40 | 2,68 | 16 |
| 5 | 1,712 | 10 | 1,71 | 16 | 2,52 | 40 | 2,51 | 20 |
| 6 | 1,613 | 22 | 1,60 | 64 | | | | |

În vederea determinării structurii și compoziției probelor de șlam s-au efectuat analiza cu raze X, analiza în infraroșu și analiza termodiferențială. Pentru analiza de fază a probelor de șlam, s-a utilizat un difractometru de raze X, DRON-2, cu goniometrul orizontal și înregistrare cu scintilator.

S-a folosit radiație Co Kα, filtrată cu Fe. Valorile distanțelor interplanare (*d*) sunt indicate în tabelul 3, împreună cu datele ASTM, pentru fazele identificate.

Efectuarea analizei cu raze X a dovedit că proba 1 conține, ca fază cristalină, o soluție solidă pe bază de FeO + $Fe_2O_3$ cu structură de tip magnetită ($Fe_3O_4$), iar proba 2 conține, ca fază cristalină, clorura de calciu parțial hidratată ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) la nivel de procente. Celelalte faze prezente în șlamuri sunt amorfe. Nu s-a identificat nici un produs cristalin al vanadiului. Compușii vanadiului prezenți în șlamurile studiate sunt total amorfi.

Pentru a aduce date suplimentare privind compoziția șlamurilor, au fost înregistrate spectrele IR, în domeniul spectral 400-4000 $cm^{-1}$, pe probe uscate la temperatura camerei.

S-a lucrat în pastilă de bromură de potasiu, utilizându-se spectrofotometrul $UR_{10}$ Zeiss Jena. Spectrele respective sunt redate în figura 3. Alura spectrelor, poziția benzilor din spectrele IR ale celor două probe sunt asemănătoare.

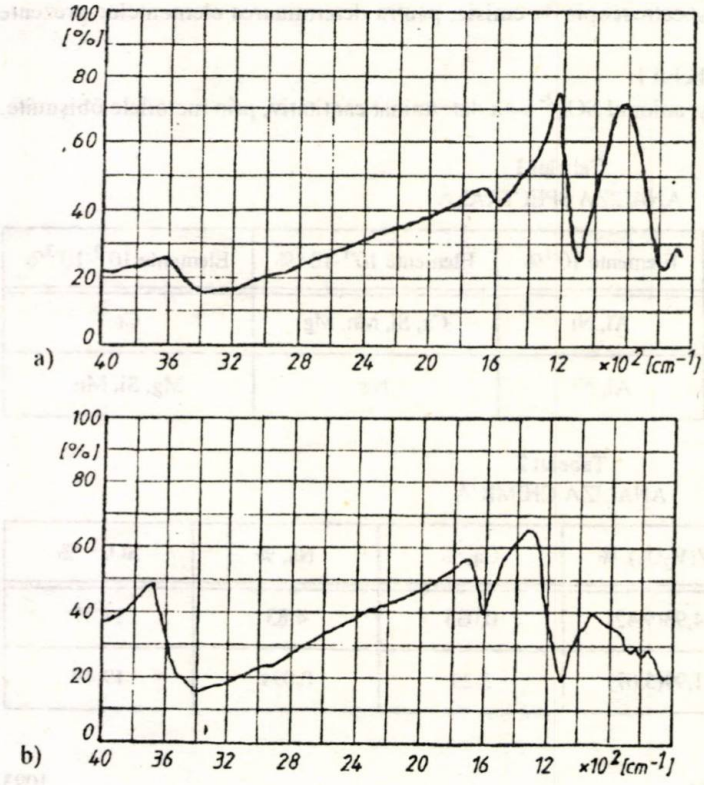



Fig. 3. Spectrele IR caracteristice probelor de precipitat: *a* - agent de precipitare NaOH; *b* - agent de precipitare CaO

**Tabelul 4**

PRINCIPALELE FRECVENȚE IR ȘI ATRIBUIRILE LOR PROBABILE

| Proba 1 | | proba 2 | |
|---|---|---|---|
| $cm^{-1}$ | Atribuire probabilă | $cm^{-1}$ | Atribuire probabilă |
| 550 | $\delta_{MeO}$ | 580 | $\delta_{MeO}$ |
| 970 (um) | $\delta_{OVO(VO_3^-)}$ | 650-690 (ml) | $\delta_{OSO(SO_4^{2-})}$ |
| 1100 (i,a) | $\delta_{MOH}$ | 980(um) | $\delta_{OVO(VO_3^-)}$ |
| 1600 (m,a) | $\delta_{HOH}$ | 1100(i,a) | $\delta_{MOH}$ |
| 3400 (m,l) | $\nu_S, \nu_{AS}$,OH (apă rețea) | 1600 (i,a) | $\delta_{HOH}$ |

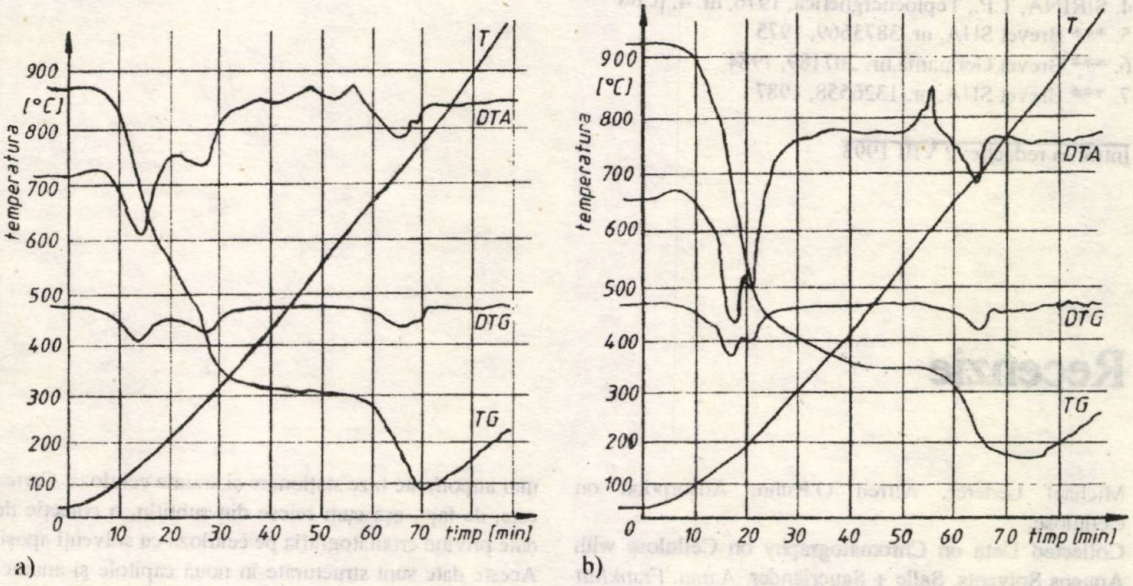



Fig. 4. Derivatogramele caracteristice probelor de precipitat: *a* - agent de precipitare NaOH; *b* - agent de precipitare CaO

Principalele frecvențe înregistrate în spectrele celor două probe și atribuirile lor probabile sunt prezentate în tabelul 4. În spectrele IR ale ambelor probe apar benzi de vibrație caracteristice anionului $SO_4^{2-}$, $VO_3^-$, grupării hidroxilice M-OH, apei libere ($\nu_S$, $\nu_{AS}$, $\delta_{HOH}$).

Alte aspecte ale structurii și stabilității termice a probelor de șlam studiate rezultă din analiza termodiferențială, efectuată pe derivatograf, cu o viteză de încălzire 10°C/min, până la 1000°C, folosind ca etalon inert, rutil chimic pur.

Derivatogramele înregistrate sunt prezentate în figura 4.

Analiza termodiferențială pune în evidență o serie de efecte termice datorate probabil următoarele fenomene:

- eliminarea umidității și apei de cristalizare (efect endoterm) 150°C proba 1 și 170°C proba 2;
- dehidroxilarea hidroxizilor și eventual a sulfaților bazici (efect endoterm) 300°C proba 1 și 250°C proba 2;
- descompunerea probabil a unor sulfați de Fe(III) (efect endoterm) 730°C proba 1 și 700°C proba 3;
- efecte exoterme datorate unor transformări polimorfe, care nu sunt însoțite de modificări ale greutății probei (540°C, 620°C, proba 1 și 600°C proba 2).

## Concluzii

Se poate separa vanadiul printr-un procedeu relativ simplu, precipitatul obținut constituind o materie primă valoroasă pentru prelucrări ulterioare.

Pe baza datelor experimentale, s-a constatat că șlamurile obținute, folosind ca agent de alcalinizare NaOH, au un conținut în vanadiu mult mai ridicat decât cele obținute cu suspensie de $Ca(OH)_2$, din cauza lipsei sulfatului de calciu.

Șlamurile conțin compuși de vanadiu, fier, sodiu, care se găsesc sub formă de hidroxizi, vanadați sau sulfați.

Compușii de vanadiu prezenți în șlamuri au o structură total amorfă.

## Bibliografie


1. TUDORACHE, G., BELCU, M și JITARU, I, Buletinul Institutului Politehnic, LI, 1989, p. 19
2. TUDORACHE, G. și BELCU, M., Institutul Politehnic București, Buletin Științific, **53**, nr. 1-2, 1991,
3. SIRINA, T.P., Teploenerghetica, 1978, nr. 6, p. 39
4. SIRINA, T.P., Teploenerghetica, 1976, nr. 4, p. 66
5. *** Brevet SUA, nr. 3873669, 1975
6. *** Brevet Germania,nr. 207189, 1984
7. *** Brevet SUA, nr. 1326558, 1987


Intrat în redacție: 2 VIII 1993

# Recenzie

Michael Lederer, Alfred O.Kuhn; Adsorption on Cellulose,
**Collected Data on Chromatography on Cellulose with Aqueos Solvents, Salle + Sauerländer**, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg, 1990, 228 pag.

La separările prin cromatografia plană, fazele staționare au un rol de bază dar cu toate acestea ele nu au fost tratate în mod special până acum. De obicei, fazele staționare sunt prezentate în cărțile de specialitate în exemple practice de separare sau, în cel mai fericit caz, într-un capitol separat. Volumul elaborat de specialiștii Lederer și Kuhn și anume:"Adsorption on Cellulose, Collected Data on Chromatography on Cellulose with Aqueos Solvents" realizează, într-un mod original, prezentarea separărilor cromatografice pe una dintre cele mai importante faze staționare și anume celuloza. Cartea este, de fapt, așa cum reiese din subtitlu, o colecție de date privind cromatografia pe celuloză cu solvenți apoși. Aceste date sunt structurate în nouă capitole și anume: aminoacizi și derivați, compuși aza-heterociclici, alcaloizi, vopsele și pigmenți, antibiotice, compuși heterociclici cu oxigen, fenoli, compuși organici în amestec și ioni anorganici.

Prin modul original și practic de prezentare a datelor din literatură în tabele, grafice și cromatograme, cartea este de un real folos chimiștilor analiști, cercetătorilor și studenților în utilizarea cromatografiei plane pe celuloză, la separarea diferitelor clase de substanțe.

C. MĂRUȚOIU

DOMNINA RĂZUŞ
DUMITRU OANCEA
NICULAE I.IONESCU
VASILE GOŞA

# Explozivitatea amestecurilor gazoase omogene

## Parametri caracteristici

C.Z.: 543. 876

*The paper presents the most important notions and definitions used in research concerning the gaseous mixtures explosivity, bringing them up to the most recent international standards. The explosions initiated by local energy sources are dealt with separately from the self ignitions. For each of them, the most usual parameters characterizing the explosive regime installation and propagation, the standard or non standard methods of measure, the factors influencing the respective parameters value, as well as the possible correlations between them, are specified.*

Frecvenţa ridicată a incidentelor provocate de exploziile amestecurilor gazoase impune un efort tot mai mare de cercetare a cauzelor, evoluţiei şi efectelor acestor fenomene, în scopul evitării sau măcar a minimizării acţiunii lor distructive.

Explozia reprezintă procesul de eliberare foarte rapidă a căldurii degajate la descompunerea unei substanţe instabile sau, mai ales, la oxidarea unui combustibil. Acest proces poate avea loc fie pentru amestecuri binare combustibil-oxidant, fie pentru amestecuri mai complexe conţinând mai mulţi componenţi combustibili şi/sau mai mulţi componenţi oxidanţi. Degajarea unei mari cantităţi de căldură într-un timp foarte scurt duce la creşterea considerabilă a temperaturii mediului de reacţie, la creşterea puternică a presiunii (atunci când expresia are loc într-un volum închis) şi adesea, la emisia de radiaţie electromagnetică. Din acest motiv, se foloseşte frecvent nu numai termenul de explozie, ci şi cel de flacără, mai ales în cazul proceselor de oxidare în fază gazoasă a substanţelor combustibile [1-3]. Instalarea regimului exploziv de desfăşurare a unei reacţii de oxidare sau descompunere în fază gazoasă poate avea loc în două moduri:

(*a*) iniţierea locală a exploziei, prin aducerea reactanţilor în contact cu o sursă concentrată de energie (corpuri încălzite, scântei). În acest caz, explozia se transmite progresiv în întreaga cantitate de amestec reactant, existând o suprafaţă netă de separare între gazul nereacţionat şi gazul reacţionat numită undă de combustie (de explozie); desfăşurarea ei are loc sub formă de deflagraţie (viteze de propagare subsonice) sau detonaţie (viteze supersonice de propagare).

(*b*) autoaprinderea, realizată prin aducerea întregii cantităţi de amestec exploziv la o temperatură şi presiune la care viteza eliberării de căldură prin reacţia chimică depăşeşte viteza pierderilor globale de căldură. În acest caz, explozia are loc simultan în întreaga cantitate de amestec exploziv şi nu se mai poate vorbi despre apariţia unei unde de combustie sau despre viteza propagării exploziei.

### Parametrii caracteristici exploziilor iniţiate local

*Parametrii primari de explozivitate*

Exploziile iniţiate local se pot produce numai în amestecuri cu concentraţia de combustibil cuprinsă între anumite limite, numite generic limite de explozie. În funcţie de modul în care se realizează propagarea exploziei, se pot distinge limitele de explozie propriu-zise (limitele de inflamabilitate) pentru deflagraţii şi respectiv, limitele de detonaţie (de detonabilitate)[3,4]. Adoptarea regimului deflagrant sau

Dr.chim.DOMNINA RĂZUŞ, dr.chim.NICOLAE I.IONESCU şi fiz. VASILE GOŞA, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti, dr. chim. DUMITRU OANCEA, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

detonant de propagare a exploziei este determinată de natura combustibilului şi oxidantului şi de modul de iniţiere a exploziei. Uneori, este posibil ca deflagraţiile să se transforme în detonaţii: accelerarea progresivă a unei unde de deflagraţie într-un tub lung cu pereţi rugoşi sau având obstacole (grile, diafragme), duce la instalarea regimului de combustie detonantă[4]. De asemenea, iniţierea exploziei cu o sursă foarte puternică (exemplu: o capsă cu exploziv solid) poate produce de la bun început o detonaţie într-un volum mare de amestec combustibil-aer, chiar dacă acesta susţine în mod normal explozii în regim deflagrant. În amestecuri combustibil-oxigen, aflate la presiuni şi temperaturi iniţiale mai scăzute decât cele ambiante, explozia iniţiată local cu o sursă blândă se poate propaga ca o deflagraţie. Astfel, amestecul respectiv va fi caracterizat atât prin valorile limitelor de inflamabilitate, cât şi prin limitele de detonabilitate. Intervalul de concentraţii cuprinse între limitele de detonaţie va fi mai restrâns decât cel cuprins între limitele de inflamabilitate [5].

Valorile limitelor de inflamabilitate şi a celor de detonabilitate sunt în funcţie de natura chimică a combustibilului şi oxidantului, de presiunea şi temperatura amestecului gazos respectiv; ele depind însă şi de procedeul experimental de măsurare. Din acest motiv, precizarea modalităţii de determinare a limitelor de explozie (în special a celor de inflamabilitate) este indispensabilă la adoptarea măsurilor de protecţie împotriva exploziilor [6,7].

În multe cazuri, explozia iniţiată a unui sistem gazos este susţinută de către descompunerea unui compus termodinamic instabil; nu se mai poate vorbi aici despre limite de concentraţie între care iniţierea şi propagarea exploziei pot avea loc [8,9].

În cazul mult mai frecvent întâlnit al unui amestec gazos combustibil-oxidant, limitele de explozie (inflamabilitate) se definesc astfel [3,6-9]:

- *LIE* (limita inferioară de explozie) : concentraţia minimă de combustibil începând cu care o explozie iniţiată local se poate propaga autonom (desprinzându-se de sursa de iniţiere şi continuând şi după încetarea acţiunii acesteia) în întreaga cantitate de amestec gazos. Concentraţia de combustibil se exprimă de obicei în procente de volum sau în $mg/m^3$.

- *LSE* (limita superioară de explozie): concentraţia maximă de combustibil până la care amestecul combustibil-oxidant poate susţine propagarea unei explozii.

Amestecurile având o concentraţie de combustibil inferioară *LIE* şi respectiv, concentraţie de combustibil superioară *LSE* permit încă apariţia unei unde de combustie şi susţin propagarea acesteia, dar pe distanţe reduse, deficitul de combustibil sau cel de oxidant împiedicând dezvoltarea exploziei propriu-zise [7,8].

Pentru amestecuri ale unui combustibil cu oxigenul, aerul, sau alt compus oxigenat, se utilizează frecvent noţiunea de "amestec stoichiometric" şi respectiv, "compoziţie stoichiometrică". Acestea se referă la amestecuri care, prin combustie conform ecuaţiei stoichiometrice, formează numai compuşii cei mai stabili din punct de vedere termodinamic (dioxid de carbon, apă şi azot, în cazul amestecurilor hidrocarbură-aer), neglijându-se alte reacţii care au loc la temperatura flăcării. Corespunzător, amestecurile având concentraţia de combustibil cuprinsă între *LIE* şi compoziţia stoichiometrică se numesc amestecuri sărace, iar amestecurile cu concentraţie de combustibil cuprinsă între compoziţia stoichiometrică şi *LSE* - amestecuri bogate.

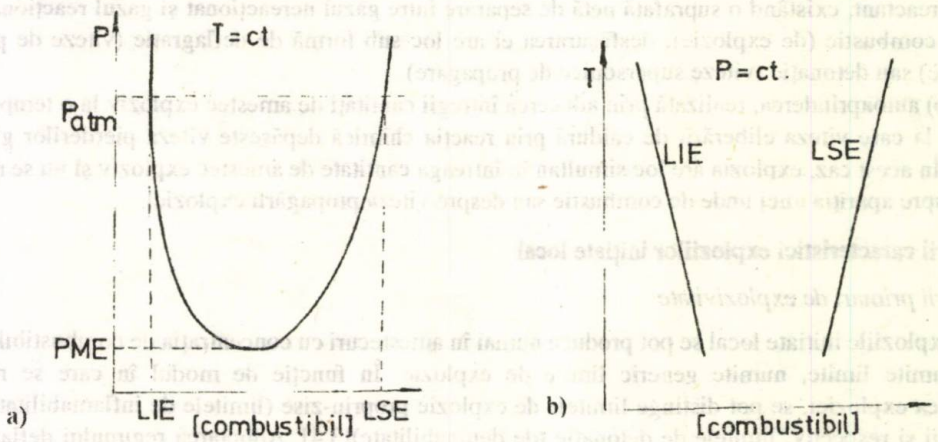



Fig.1. Domeniul de inflamabilitate (explozivitate) al unui amestec gazos combustibil-oxidant, la iniţierea locală a exploziei: *a* - Variaţia limitelor de explozie în funcţie de presiunea totală iniţială a amestecului exploziv; *b* - Variaţia limitelor de explozie în funcţie de temperatura iniţială a amestecului exploziv

Valorile de referință ale *LIE* și *LSE* sunt, în general, măsurate și publicate pentru amestecuri aflate la temperatura și presiunea ambiantă. La temperatură constantă, scăderea presiunii inițiale totale a amestecului conduce la apropierea progresivă a *LIE* și *LSE*; acestea coincid la o presiune numită presiunea minimă de explozie (*PME*): presiunea sub care amestecul gazos nu mai poate susține o explozie, indiferent de compoziția sa. Creșterea presiunii peste cea atmosferică este însoțită, în general, de lărgirea domeniului de inflamabilitate. Similar, în regim izobar, creșterea temperaturii inițiale a amestecului exploziv duce la lărgirea domeniului de inflamabilitate, prin scăderea *LIE* și creșterea *LSE* [6-9].

Dependența limitelor de explozie de presiune și temperatura inițială a amestecurilor gazoase este schematic reprezentată în figura 1.

Aceleași semnificații și regularități sunt valabile și pentru limitele de detonabilitate [1,4,5].

Așa cum s-a menționat deja, valorile *LIE* și *LSE* nu reprezintă niște caracteristici intrinseci ale amestecurilor combustibil-oxidant; ele depind puternic de condițiile experimentale în care au fost măsurate (volumul de amestec gazos testat; natura sursei de inițiere; poziția acesteia în amestecul testat, ce permite realizarea unei propagări ascendente sau descendente a undei de combustie; amestec gazos stagnant sau aflat în curgere turbulentă etc.). În general, valorile de referință ale limitelor de explozie sunt măsurate în condițiile cele mai defavorabile: folosirea unor surse puternice de inițiere (flacără deschisă sau filament metalic incandescent), aplicate unor volume mari (de ordinul litrilor) de amestec exploziv stagnant, realizând o propagare predominant ascendentă a flăcării. Culegeri importante de date în această privință se afla în publicațiile Biroului de Mine al SUA [6,7], care prezintă și metodologia propusă de acestă instituție pentru determinarea *LIE* și *LSE*. Valorile limitelor de explozie măsurate cu metoda USBM sunt adesea considerate ca valori de referință și reprezintă punctul de pornire al tuturor cercetărilor din acest domeniu. Cu toate acestea, valorile standard ale *LIE* și *LSE* pentru SUA se obțin în prezent cu metoda ASTM[10], destul de diferită de metoda USBM. În Europa, eforturile cele mai susținute de a crea o metodă standard au fost realizate în Germania, al cărei standard DIN 51649 [11] este propus și susținut în prezent pentru a deveni standard al întregii comunități europene[12]. Prezentarea particularităților acestor metode va forma însă obiectul unei alte lucrări, datorită importanței deosebit de mari a acestei probleme, în legătură cu prevenirea exploziilor și protecția împotriva efectelor lor.

Eforturile de a găsi valori ale limitelor de explozie, cât mai puțin dependente de modalitatea concretă de măsurare a lor, sunt permanent conjugate cu eforturile de a corela aceste valori cu anumite proprietăți fizice ale combustibililor cercetați (temperatura de fierbere, căldura de combustie, compoziția elementară), în scopuri predictive [7,13]. Valabilitatea acestor corelații este destul de bună pentru amestecuri ale unor combustibili monocomponenți cu oxidanți monocomponenți. Pentru amestecuri de substanțe combustibile există de asemenea posibilitatea calculării *LIE* sau *LSE* din limitele caracteristice fiecăruia dintre combustibili cu oxidantul respectiv. Cea mai răspândită ecuație de calcul, pentru o astfel de situație, este relația Le Châtelier [3,5-8]:

$$LIE_{am} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{LIE_i}} \qquad (1a)$$

$$LSM_{am} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{LSE_i}} \qquad (1b)$$

în care: indicii "*am*" desemnează amestecul de substanțe combustibile, iar "*i*" - componenții acestui amestec; *x* reprezintă fracția molară a componenților amestecului combustibil.

Puterea predictivă a relațiilor (1a) și (1b) este satisfăcătoare pentru amestecuri de combustibili cu natură chimică asemănătoare (exemplu: membrii ai unei serii omoloage); în cazul amestecurilor formate din compuși cu proprietăți chimice foarte diferite, abaterile de la regula Le Châtelier sunt semnificative. În aceste situații, valorile demne de luat în considerare sunt valorile măsurate ale limitelor de explozie.

În strânsă legătură cu limitele de explozie, o serie de alți parametri sunt utili pentru caracterizarea explozivității primare a amestecurilor gazoase [3,6-9]:

- concentrația limită (critică) de oxigen(*CLO*): concentrația de oxigen admisibilă într-un amestec format din combustibil, oxigen și gaz inert astfel încât amestecul să nu explodeze (oricât de mare ar fi energia cedată de către sursa de inițiere).

- concentrația limită (critică) de adaos inert(*CLI*): concentrația minimă de gaz inert ce trebuie adăugat unui amestec gazos (combustibil + oxidant) spre a-l transforma într-un amestec neinflamabil, oricât de mare ar fi energia sursei de inițiere.

Concentrațiile critice de oxigen și gaz inert sunt desigur interdependente; ele se măsoară experimental cu aceleași metode (standardizate sau nu) ce se folosesc și la determinarea limitelor de explozie [8,9].

Pentru caracterizarea explozivității substanțelor termodinamic instabile, se utilizează valoarea presiunii limită de aprindere (*PLA*). Aceste substanțe, aduse în contact cu o sursă de inițiere adecvată, pot suferi o descompunere explozivă chiar în absența oxidanților, dacă presiunea lor depășește *PLA*. *PLA* depinde de temperatura gazelor sau vaporilor compusului cercetat, de geometria celulei de explozie și de tipul sursei de inițiere a exploziei. Până în prezent, nu s-a adoptat o metodă standardizată de măsurare a *PLA* [9].

Valorile *LIE, LSE, CLO* și *CLI* sunt considerate parametri primari de caracterizare a explozivității amestecurilor gazoase[8]. Cunoașterea lor permite evaluarea directă a riscurilor de explozie ale unui anumit amestec gazos, astfel încât scoaterea acestui amestec din domeniul de inflamabilitate (acționând asupra compoziției sau a parametrilor de stare ai amestecului) este echivalentă cu înlăturarea totală a riscurilor de explozie.

*Parametrii secundari de explozivitate*

În situația în care nu se pot modifica concentrațiile componenților amestecului (nici măcar prin adaosul unei componente inerte) și respectiv presiunea și/sau temperatura acestuia, este necesară cunoașterea parametrilor secundari de explozivitate, care caracterizează comportarea amestecului cercetat, aflat în interiorul domeniului de explozivitate. Cei mai importanți parametri secundari de explozivitate a amestecurilor gazoase sunt [8,9]:

Parametrii caracterizând procesul de inițiere a exploziei:

- temperatura limită (critică) de aprindere (*TLA*): temperatura minimă a unui corp cald (de obicei, filament metalic încălzit) la care are loc aprinderea unui amestec combustibil-oxidant. *TLA* este în funcție de presiunea totală a amestecului combustibil și de raportul de concentrație combustibil: oxidant. De regulă, se prezintă valoarea cea mai scăzută a *TLA* (caracteristică celei mai reactive compoziții a amestecului cercetat, plasată de obicei în domeniul amestecurilor "bogate" combustibil-oxidant, dar în apropierea compoziției stoichiometrice), determinată la presiunea ambiantă. *TLA* este influențată în principal de natura metalului, ce constituie filamentul de inițiere, prin eventuala acțiune catalitică a acestuia asupra reacției de oxidare [1-3].

- energia minimă de inițiere (*EMI*); energia minimă necesară inițierii exploziei într-un amestec gazos combustibil-oxidant, utilizând ca sursă de inițiere scânteile electrice realizate între doi electrozi metalici, prin descărcarea unui condensator. Valorile *EMI* scad la creșterea presiunii totale și a temperaturii amestecului gazos; ca și în cazul *TLA*, cea mai scăzută valoare a *EMI* se atinge la cea mai reactivă compoziție a amestecului combustibil. Funcție de capacitatea condensatorului utilizat, de inductanța circuitului electric din care acesta face parte, de forma electrozilor (mai bine-zis, a extremităților acestora) și de distanța dintre electrozi, energia minimă de inițiere în accepțiunea indicată de autori este o măsură a ușurinței aprinderii amestecurilor gazoase prin scântei electrice (considerate surse "rapide" de inițiere: surse ce transferă energia lor către amestecul gazos în $10^{-9}$ - $10^{-8}$ s, realizând temperaturi locale de $10^4$ K). Desigur, se poate vorbi și despre energia minimă necesară inițierii cu ajutorul altor surse (exemplu: un filament metalic încălzit sau chiar un filament metalic supus topirii), dar acestea sunt cu 2-3 ordine de mărime mai mari decât *EMI* măsurată cu scântei capacitive, datorită transferului lent de energie de la sursa de inițiere către amestecul supus aprinderii, pe durata procesului de inițiere. Numai valorile *EMI* măsurate cu scântei capacitive formează obiectul eforturilor actuale de standardizare [8,9].

- curentul minim de inițiere a unei explozii (*CMI*). *CMI* reprezintă curentul minim necesar aprinderii unui amestec gazos, atins în momentul deschiderii (întreruperii) unui circuit inductiv străbătut de un curent electric alternativ. Determinat de obicei la temperatura și presiunea ambiantă și respectiv, la compoziția cea mai reactivă a amestecurilor combustibil-oxidant, curentul minim de inițiere este folosit pentru caracterizarea siguranței intrinseci în funcționarea aparatelor electrice în atmosfere explozive [14,15].

Parametrii caracterizând procesul de propagare și stingere a exploziei:

- distanța de stingere (*DST* sau $d_q$): distanța minimă dintre două suprafețe plane, între care explozia (deflagrația) se poate încă propaga. Adesea se folosește și mărimea denumită diametru de stingere ($\varnothing_q$), definită ca diametrul minim al unui tub cilindric în care explozia se mai poate propaga.

Realizând inițierea exploziei cu scântei electrice, distanță de stingere se măsoară ca distanță minimă dintre extremitățile electrozilor(încastrate în plăcuțe plane de material izolator) sub care explozia nu mai poate fi inițiată, oricât de mare ar fi energia scânteii. În funcție de presiunea, temperatura inițială și compoziția amestecurilor explozive, distanța de stingere este strâns corelată cu energia minimă de inițiere [16], astfel încât măsurătorile *EMI* pot fi suplinite prin măsurătorile $d_q$, mai puțin laborioase.

- spațiul maxim de siguranță (*SMS*): lărgimea maximă a unei fante practicate în peretele despărțitor a 2 incinte în care se află același amestec exploziv, pentru care nu poate avea loc transmiterea exploziei de la o incintă (în care se găsește sursa de inițiere) către cea de a doua incintă. Valoarea *SMS* este dependentă de presiunea, temperatura și compoziția amestecurilor explozive, ca și de grosimea peretelui despărțitor al incintelor și de forma și dimensiunile fantei, fapt ce determină eforturi susținute de a standardiza metoda de determinare a *SMS* [8,14] și de a îl corela cu alți parametri de interes, cum ar fi distanța de stingere sau curentul minim de inițiere.

- presiunea de explozie (*PEX*): presiunea maximă atinsă într-un vas închis, la explozia în regim deflagrant a unui amestec gazos combustibil-oxidant. Pentru o explozie adiabatică (pierderi termice neglijabile către pereții vasului), presiunea maximă de explozie este în funcție numai de natura, compoziția, temperatura și presiunea inițială a amestecului exploziv (presiunea maximă de explozie variază direct proporțional cu presiunea inițială a amestecului exploziv și invers proporțional cu temperatura absolută a acestuia [1-5]). Valoarea presiunii maxime adiabatice de explozie se poate calcula, în ipoteza stabilirii echilibrului termodinamic între produșii reacției de combustie sau descompunere, la temperatura de flacără [17]. Presiunea de explozie atinsă în condiții reale este inferioară presiunii maxime adiabatice; ea depinde de forma vasului, de poziția sursei de inițiere și de turbulența gazului înainte de aprindere, ca și de restul factorilor ce determină presiunea maximă adiabatică de explozie. Valorile cele mai ridicate ale *PEX* se ating în vase sferice cu volum de cel puțin 1 L, având aprindere centrală, la explozia celui mai reactiv amestec [7-9].

- factorul de severitate al exploziei în vase închise (*FSE* sau $K_G$) este definit ca viteza maximă a creșterii de presiune la explozia inițiată central a unui amestec gazos stagnant, într-un vas cu volumul de 1 $m^3$. Pentru vase închise cu alt volum, $V$, valoarea $K_G$ se calculează cu relația [7,8]:

$$K_G = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} \sqrt[3]{V} \qquad (2)$$

$K_G$ crește cu creșterea presiunii inițiale a amestecului și cu turbulența acestuia. Alternativ cu constantele $K_G$, pentru descrierea evoluției exploziilor în vase închise se utilizează și valorile creșterilor maxime de presiune $((dp/dt)_{max})$.

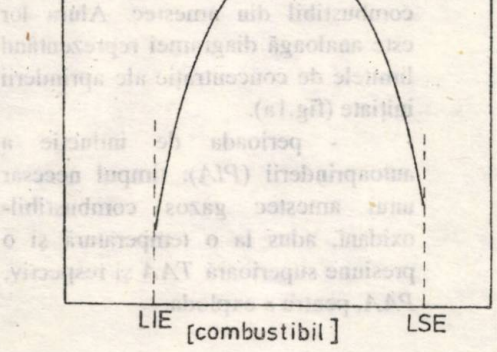



Fig.2. Dependența vitezei normale de combustie de compoziția amestecului combustibil-oxidant

- viteza normală de combustie (*VNC* sau $S_u$) : viteza cu care se deplasează frontul undei de combustie (deflagrație) în amestecul combustibil-oxidant, pe direcția perpendiculară la frontul acestei unde [1,2,4], alegând ca sistem de referință gazul nears. Viteza normală de combustie este o caracteristică intrinsecă a amestecurilor gazoase explozive, ce depinde de viteza reacției chimice din frontul undei de combustie și de viteza fenomenelor de transfer termic și masic dintre gazele arse și nearse. *VNC* crește la creșterea temperaturii inițiale și respectiv la scăderea presiunii inițiale a amestecului combustibil (cu excepția hidrogenului, a cărui viteză normală de combustie scade odată cu scăderea presiunii totale a amestecului $H_2$-aer sau $H_2$-$O_2$) [1,2].

La temperatură și presiune constantă, vitezele normale de combustie pentru un anumit sistem combustibil-oxidant, variaza în funcție de concentrația combustibilului din amestec, după alura prezentată în figura 2.

Maximul acestei curbe este observat la concentrații egale sau apropiate compoziției stoichiometrice. La concentrații ce tind spre *LIE* sau *LSE*, vitezele normale de combustie nu devin nule, ci tind spre o valoare scăzută, de circa 5 cm/s, indiferent de natura amestecului combustibil cercetat [2,7].

- viteza de propagare a exploziei (deflagrației) (*VPE*): viteza globală cu care se deplasează frontul undei de combustie (deflagrație) față de sistem fix de referință (poziția sursei de inițiere, de exemplu), însumând vectorial viteza normală de combustie și viteza de curgere a gazului nears. Se cunosc mai multe variante de măsurare a *VPE*, în amestecuri gazoase stagnante, închise în tuburi lungi [1-3,9]:

- tuburi închise la ambele capete;
- tuburi închise la un capăt, deschise către atmosferă la capătul opus
  a) cu sursa de inițiere plasată la capătul închis;
  b) cu sursa de inițiere plasată la capătul deschis.

Această ultimă modalitate este cea mai recomandată, căci permite măsurarea *VPE* în condiții izobare. O variantă a acestei proceduri, în care celula de explozie se deschide nu către mediul ambiant, ci către un rezervor cu gaz inert având volum de 40-50 ori mai mare decât celula de explozie, permite determinarea *VPE* la presiuni diferite de cea atmosferică [8].

Viteza de propagare a exploziei nu mai este o caracteristică intrinsecă a amestecului exploziv cercetat. Ea depinde atât de valoarea vitezei normale de combustie, cât și de geometria spațiului în care are loc explozia și de turbulența gazului nears. În anumite condiții, după o accelerare tot mai mare, propagarea unei explozii în tuburi lungi începe să aibă loc cu viteză supersonică: deflagrația s-a transformat în detonație.

**Parametrii caracteristici autoaprinderilor**

Mărimile definite de autori și utilizate pentru procesele explozive inițiate cu surse locale se pot completa cu mărimile caracteristice autoaprinderilor:

- temperatura de autoaprindere (*TAA*): temperatura minimă la care se declanșează autoaprinderea unui amestec gazos combustibil-oxidant, omogen sau în curs de amestecare, aflat la o anumită presiune. Valoarea uzual tabelată este cea corespunzătoare presiunii atmosferice.

- presiunea de autoaprindere (*PAA*): presiunea minimă la care mai poate avea loc autoaprinderea unui amestec gazos combustibil-oxidant, aflat la o anumită temperatură.

Pentru o compoziție dată a amestecului exploziv, cele două mărimi caracteristice autoaprinderii se află în strânsă corelație, iar diagrama $PAA = f(TAA)$ poartă numele de curba-limită a autoaprinderii. Pentru cazul frecvent întâlnit al autoaprinderii unui amestec hidrocarbură-aer la temperaturi și presiuni ridicate, curba-limită are forma reprezentată schematic în figura 3. La apariția flăcărilor reci, curbele limită au forme mai complicate, caracterizate prin existența mai multor peninsule de explozie.

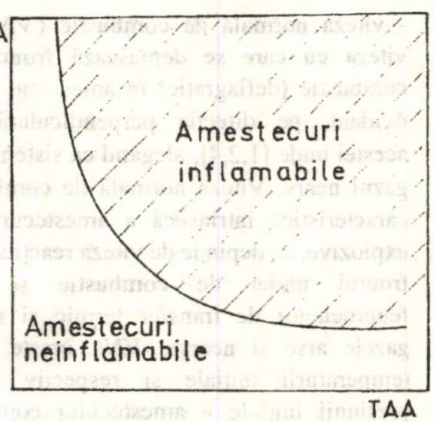



Fig.3. Domeniul de apariție al procesului de autoaprindere, pentru un amestec gazos hidrocarbură-aer

Ca și în cazul exploziilor inițiate, se pot determina limitele de concentrație ale autoaprinderii, din diagramele reprezentând *TAA* sau *PAA* în funcție de concentrația de combustibil din amestec. Alura lor este analoagă diagramei reprezentând limitele de concentrație ale aprinderii inițiate (fig.1a).

- perioada de inducție a autoaprinderii (*PIA*): timpul necesar unui amestec gazos combustibil-oxidant, adus la o temperatură și o presiune superioară *TAA* și respectiv, *PAA*, pentru a exploda.

**Surse de referinţă pentru parametrii de explozivitate**

Valori ale parametrilor de explozivitate pentru amestecurile gazoase ale unor combustibili gazoşi sau lichizi cu oxigenul, aerul sau alţi compuşi cu caracter oxidant au fost publicate începând cu deceniul trei al secolului XX, în enciclopedii cu profil tehnic[3,18], împreună cu succinte prezentări ale metodelor experimentale folosite pentru determinarea lor. Eforturile cele mai susţinute pentru standardizarea acestor metode experimentale au fost făcute în SUA, pornind de la tradiţia de cercetare şi de la rezultatele acumulate de Biroul Federal de Mine. Rapoartele anuale ale acestei instituţii, în special cele publicate în 1952 şi 1965 conţin un volum apreciabil de rezultate privind explozivitatea amestecurilor gazoase, pentru combustibili puri şi pentru amestecuri de compuşi combustibili [6,7]. Similar, publicaţiile Institutului Federal pentru Măsurători Fizice şi Tehnice din Germania (*PTB*) [14,19] prezintă rezultate ale cercetărilor acestui institut, cu metode standardizate în Germania, referitoare la peste 1200 compuşi puri. Pe lângă acestea, revistele de profil editate în ultimele trei decenii (Combustion and Flame, Combustion Science & Technology, Fuel, Fizika Gorenyia i Vzryva, Journal de l'Institut Français du Pétrole, La Rivista dei Combustibili etc) conţin o cantitate uriaşă de informaţii în domeniul menţionat. Acestor materiale, de circulaţie foarte largă în ţările industrializate, li se adaugă şi materiale publicate de către colective de cercetare ale firmelor şi concernelor chimice sau ale institutelor departamentale şi respectiv, volumele editate de către Institutul de Combustie (instituţie non-guvernamentală, ce grupează pe toţi specialiştii în probleme de arderi şi explozii din peste 30 ţări) reprezentând comunicările prezentate la Simpozioanele Internaţionale de Combustie ţinute din 2 în 2 ani, începând cu 1949. Efortul de a sistematiza tot materialul documentar acumulat până în prezent este concretizat în ultimii ani prin băncile de date. Astfel, societatea germană DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie) a elaborat banca de date *CHEMSAFE*, bazată în principal pe rezultatele obţinute la PTB-Braunschweig şi BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung)-Berlin. Accesibilă on-line din toată Germania, banca de date *CHESAFE* este propusă să devină bancă de date a întregii comunităţi economice europene [20].

Un număr relativ restrâns de materiale documentare tipărite în România prezintă tabele cu valori ale parametrilor de explozivitate pentru compuşii gazoşi sau lichizi ce pot suferi reacţii explozive de descompunere sau de oxidare [21-25], preluate din literatura de specialitate. Alături de acestea, lucrările colectivului de autori ai prezentului material reprezintă contribuţii originale la măsurarea şi interpretarea parametrilor de explozivitate ai amestecurilor gazoase combustibil-oxidant [16,17, 26].

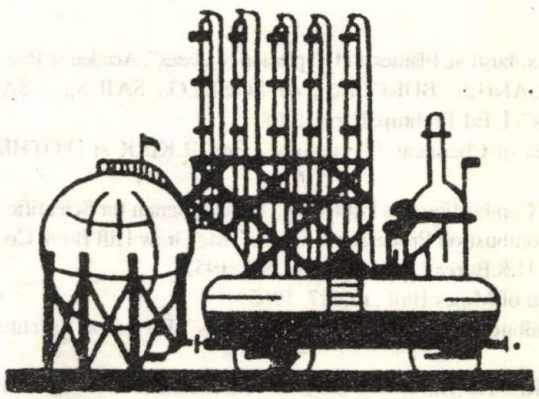
**Bibliografie**


1. LEWIS,B. şi von ELBE,G.,"Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, New York, Ediţia a 2-a, 1961
2. van Tiggelen,A., BĂLĂCEANU,J., BURGER,J., de SOETE,G., SAJUS,L., SALÉ,B. şi van TIGGELEN,P., "Oxidations et Combustions", I, Ed.Technip, Paris, 1968
3. COWARD,H.,"Encyclopedia of Chemical Technology", Eds. R.KIRK şi D.OTHMER, Interscience Encycl.Inc., New York, **5**, 1950, p.961
4. KHITRIN,L.,"The Physics of Combustion and Explosion", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1962
5. JOST,W., "Explosion and Combustion Processes in Gases", Mc Graw Hill Book Co., New York, 1946
6. COWARD,H. şi JONES,G., U.S.Bureau of Mines Bull.503, 1952
7. ZABETAKIS,M.,U.S.Bureau of Mines Bull., nr.627, 1965
8. REDEKER,T., "Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis", Ed.F. von Bruchhausen, Springer Verlag, Berlin, 1990, Ediţia a 5-a, p.111
9. BERTHOLD,W., GIESBRECHT,H., LÖFFLER,U., MAURER,B. şi SCHLIEPHAKE,V.,"Safety through Testing.Safety Characteristics for Evaluting Fire and Explosion Hazards", publicaţie a BASF Aktiengesellschaft, I-a ediţie, 1992
10. *** ASTM E 681, "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals", 1985
11. *** DIN 51649, "Bestimmungen der Explosionsgrezen von Gasen und Gasgemischen in Luft", 1986
12. CONRAD,D., GREWER,T., HENTSCHEL,B. şi REDEKER,T., "Development of Standard Method for Flammability Limits of Vapour-Air Mixtures", Proc.of the 7-th Intern.Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Taormina, 1992, The European Federation of Chemical Engrs., 1992, p.79

13. ALFERT, F şi SCHECKER,H., "Safety Characteristics for Single and Multicomponent Systems; Possibilities for Precalculation - Comparison with Experimental Data", în Berichte Intern.Colloquium Verhütung, Arbeitsunfallen, Berufskrankh.Chem. Ind., 9-te, 1984, p.389
14. REDEKER, T.,"Classification of Flammable Gases and Vapours by the Flameprof Safe Gap and the Incendivity of Electrical Sparks", PTB Bericht no. W-18, 1981
15. LITCHFIELD,E,. KUBALA,T., SCHELLINGER,T., PERZAK,F. şi BURGESS,D., "Practical Ignition Problems Related to Intrinsic Safety in Mine Equipment", USBM Bulletin No. 8464, 1980
16. OANCEA,D., POPESCU,D. şi IONESCU,N.I., Rev.Roum.Chim., **32**, 1987, p.1211
17. GEANĂ,D., POPESCU,D., MIHAI,M. şi ADOMNICĂ,L., Rev.Chim., (Bucureşti), **36**, 1985, p.708
18. BONE,W. şi TOWNEND,D., "International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology", Ed.E.Washburn, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1927, II, p.172
19. NABERT, K. şi SCHÖN,G., "Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gäse und Dämpfe", Deutscher Eichverlag GmbH, Braunschweig, ediţia a 2-a, 1990
20. MÖLLER,W., REDEKER,T. şi SCHULZ,P., Proc.of the 6-th Intern.Symp. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Oslo 1989, Norwegian Soc. of Chartered Eng., 1990, p.105
21. MIHAIL,R. şi CÂRLOGANU,C., "Reactoare în industria chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1963
22. CÂRLOGANU,C., "Introducere în ingineria reactoarelor chimice", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980
23. *** "Reacţii violente cu explozii, detonări şi incendii spontane", colecţia"Protecţia muncii în laboratoarele chimice", ICECHIM, CCSAEM, **1** şi **2**, 1980
24. CÂRLOGANU,C., "Combustii rapide în gaze şi pulberi", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1986
25. GEANĂ,M., VAIS,A., IONESCU,P. şi IVĂNUŞ,Gh., "Proprietăţile fizice ale fluidelor. Metode de calcul", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1993
26. IONESCU,N,I., OANCEA,D., RĂZUŞ (POPESCU)D., GOŞA,V.

(a) Zeit. Phys. Chem (Leipzig), **262**, 1981, p.715
(b) Revue Roum.Chim., **24**, 1979, p.531; **25**, 1980, p.1301; **26**, 1981, p.197; 819; 927 şi 1205; **29**, 1984, p.253; **30**, 1985, p.767; **32**, 1987, p.359 şi 1211; **37**, 1992, p.95
(c) Rev.Chim. (Bucureşti), **32**, 1981, p.1103; **33**, 1982, p.1021; **36**, 1985, p.708; **37**, 1986, p.304; **44**, 1993, p.101
(d) Buletinul Inst.Politehnic Bucureşti, Seria Chimie-Metalurgie, **41**, 1979, p.19; **42**, 1980, p.41
(e) Analele Univ.Bucureşti, **1**, 1993, p.63

Intrat în redacţie: 26 X 1993



LIVIA MARTONY
ANA NIMARĂ
ECATERINA PRINCZ

# Determinarea polarografică a U(IV) și U(VI) în prezența EDTA din oxizi și săruri de uraniu

C.Z.: 545. 33 : 546. 791

*The paper studied the U(IV) and U(VI) polarographic behaviour in the EDTA presence and absence, in order to work out uranium determination methods, in the two oxidation states, i.e. from salts and oxides, on 0.1M $NaClO_4$ support and at pH = 3 for U(IV) and pH = 4 for U(VI). The method can be applied to a determination of 0.1-1 m M U(IV)-EDTA and U(VI)-EDTA, at a relative error of ±1%.*

EDTA, ca agent complexant, și-a găsit aplicații și în chimia analitică a uraniului. În literatură nu există însă un studiu sistematic privind reacția de complexare a uraniului în cele două stări de oxidare cu acidul etilendiaminotetraacetic în funcție de *p*H și concentrația reactanților.

Datele de literatură privind reducerea polarografică a compleșilor U(IV) - EDTA, semnalează formarea unor complecși la *p*H = 1, dar în aceste condiții în soluție precipită $H_4EDTA$ având loc concomitent și hidroliza U(IV).

Reducerea polarografică a U(VI) în mediu de $NaClO_4$ 0,1 M în absența EDTA, se caracterizează printr-o micșorare și respectiv o scindare a treptei polarografice în timp, ca urmare a procesului de hidroliză. În literatură nu se semnalează metoda polarografică de determinare a U(VI) în prezență de EDTA.

În această lucrare s-a urmărit comportarea polarografică a U(IV) și a U(VI) în absența și în prezența de EDTA în scopul elaborării unor metode de separare și determinare a uraniului în cele două stări de oxidare

## Partea experimentală

*Reactivi*: Soluția de U(IV) - EDTA și U(VI) -EDTA pentru trasarea curbelor etalon s-a obținut din $UO_2$, $UO_3$, $H_3PO_4$ 85% p.a., EDTA sare disodică p.a..

*Aparate*: S-a utilizat un *p*H-metru Radiometer tip *p*H M25, cu electrod de sticlă G-200 și electrod de referință electrodul de calomel.

Polarograf Radiometer PO4, cu electrod saturat de calomel ca electrod de referință. Caracteristicile capilarei de mercur măsurate în 0,1 M $NaCl_4$, circuit deschis, $h_{Hg}$ = 50 cm au fost $m = 2{,}08\ g.s^{-1}$, $tp$ = 3s.

*Compuși analizați*: Oxizi și săruri de uraniu în stare de oxidare (IV), respectiv (VI).

*Modul de lucru*: Metoda de separare a U(VI) de U(IV) constă în cântărirea a 50 -100 mg de $UO_3$, $U_3O_8$ sau $UO_{2+x}$, care se dizolvă apoi la cald (80°) cu 10 $cm^3$ 0,25 M EDTA, timp de 10-15 min. În aceste condiții U(VI) trece în soluție ca și complex al EDTA, iar U(IV) prezent sub forma oxidului $UO_{2+x}$, rămâne nedizolvat. Aducerea în soluție a $UO_{2+x}$ s-a făcut prin dizolvarea la cald în $H_3PO_4$.

## Rezultate și discuții

*Sistemul U(IV)-EDTA*

Reducerea polarografică a unei soluții fosforice de U(IV), de *p*H=3 se caracterizează printr-un $E_{1/2}$=-0,28 V (ESC). Înălțimea treptei polarografice scade însă în timp, ca urmare a procesului de hidroliză, în aceste condiții nefiind posibilă determinarea cantitativă a U(IV).

Dr. ing. LIVIA MARTONY, dr. ing. ANA NIMARĂ și dr. ing. ECATERINA PRINCZ, Academia Română. Filiala Timișoara

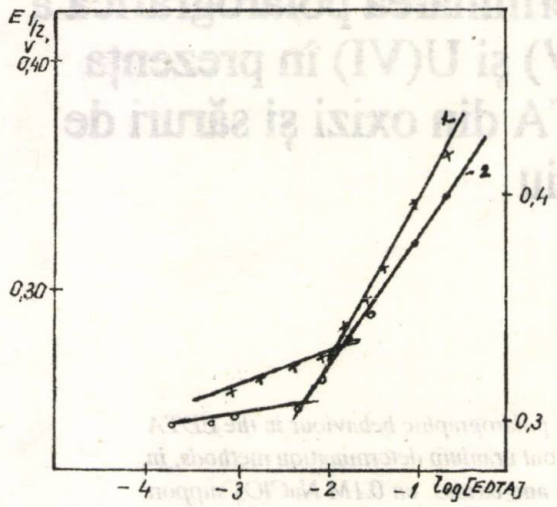



Fig. 1. Variația lui $E_{1/2}$ cu concentrația EDTA
*1* - *p*H = 1; *2* - *p*H = 3

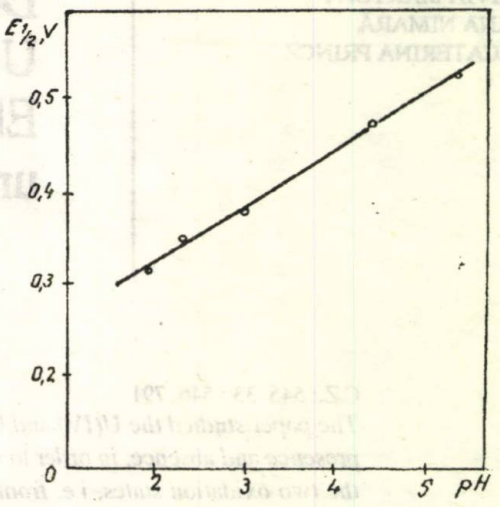



Fig. 2. Dependența lui $E_{1/2}$ de *p*H la reducerea polarografică a U(IV) - EDTA

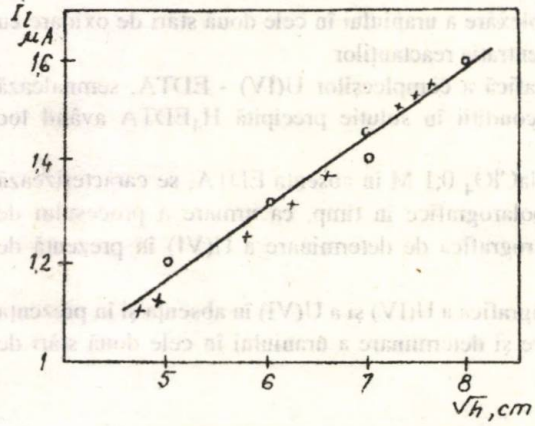



Fig. 3. Variația curentului limită $i_d$ cu $\sqrt{h}$ *h*, o - *p*H = 1, x - *p*H = 3

În prezența de EDTA, în mediu de 0,1 M $NaClO_4$, potențialul de semiundă $E_{1/2}$ caracteristic ionului $U^{4+}$ se deplasează spre valori mai negative, $E_{1/2}$ = -0,43 V(ESC), indicând formarea unor complecși. Natura acestor complecși s-a stabilit urmărind variația lui $E_{1/2}$ în funcție de concentrația EDTA la *p*H=1 și 3, când se constată că în ambele cazuri complexul se formează la un raport U/EDTA ≥ 1/10. Panta dreptelor (fig. 1) are valoarea de 60-70 mV/unitate de ligand indicând formarea unui complex în raport U(IV)/EDTA = 1/1.

În scopul elaborării unei metode de determinare cantitativă a U(IV) cu ajutorul tehnicii polarografice s-a urmărit variația lui $E_{1/2}$ cu *p*H în domeniul *p*H = 2-5, când se constată o dependență lineară (fig.2).

Panta dreptei, care are valoarea de 60 mV/unitatea de *p*H, indică ca în reacția de electrod participă 1 $H^+$. Pe baza acestor date se poate trage concluzia că procesul de reducere a U(IV) în mediu de EDTA în intervalul de *p*H = 1 - 5 decurge conform reacției:

$$(UO_2OH)_2H_2Y + e^- + H^+ \text{-----> } U^{3+} = + H_2EDTA^{2-}$$

Influența timpului de picurare asupra înălțimii treptei polarografice la *p*H = 1 și *p*H = 3 se prezintă în figura 3 din care rezultă că curentul limită variază linear cu radicalul înălțimii coloanei de mercur, ceea ce înseamnă că treapta este controlată de difuziune.

Pe baza acestor constatări s-a determinat constanta curentului de difuziune pentru diferite concentrații de U(IV) în prezența a 0,1 M EDTA la *p*H = 3 în mediu de electrolit suport 0,1 M $NaClO_4$. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

Verificarea metodei s-a făcut analizând diferite mostre de $UO_{2,x}$ care conțin alături de U(IV) și U(VI), utilizând ca metodă de comparație o metodă volumetrică. Datele sunt prezentate în tabelul 2, rezultând o eroare relativă de circa 1% între cele două metode.

**Tabelul 1**

CONSTANTA CURENTULUI DE DIFUZIE LA REDUCEREA POLAROGRAFICĂ A U(IV) - EDTA, *p*H = 3

| Nr. crt. | U(IV), mM | $i_d$, μA | $i_d/C$, μA/mM | $I = i_d/m^{2/3}t^{1/6}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4 | 0,45 | 1,12 | |
| 2 | 0,8 | 1,05 | 1,31 | |
| 3 | 1,0 | 1,45 | 1,45 | |
| 4 | 1,2 | 1,60 | 1,35 | |
| 5 | 1,4 | 2,05 | 1,46 | $0,58 \pm 0,17$ |
| 6 | 1,6 | 2,35 | 1,47 | |
| 7 | 2,0 | 2,95 | 1,47 | |

**Tabelul 2**

REZULTATE EXPERIMENTALE LA DETERMINAREA U(IV) DIN $UO_{2,X}$

| Metoda | Conținut, %U(IV) $\bar{x}$ | $S_x$ | $S_{\bar{x}}$ | $t_c = \frac{\lvert \bar{x} - x \rvert}{s_x}$ | $\bar{x} - t \cdot s_{\bar{x}} < A < \bar{x} + t \cdot S_{\bar{x}}$ | $F_c = \frac{S^2_{x_1}}{S_{x_2}}$ | $F_t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metoda volumetrică, titrare Ce(IV) | 84,64 | 0,049 | 0,018 | 2,45 | 84,64±0,045 | | |
| Metoda polarografică în prezență de EDTA | 83,90 | 0,036 | 0,014 | 6,70 | 83,90±0,13 | 1,8 | 4,28 |

**Determinarea U(IV)**

La reducerea polarografică a unei soluții de U(IV) de *p*H=4, în electrolit suport 0,1 M $NaClO_4$, se obține o treaptă polarografică caracterizată de $E_{1/2}$ = - 0,21 V (ESC) care în timp se scindează în două trepte indicând apariția unor specii hidrolitice (fig. 4, curba 1).

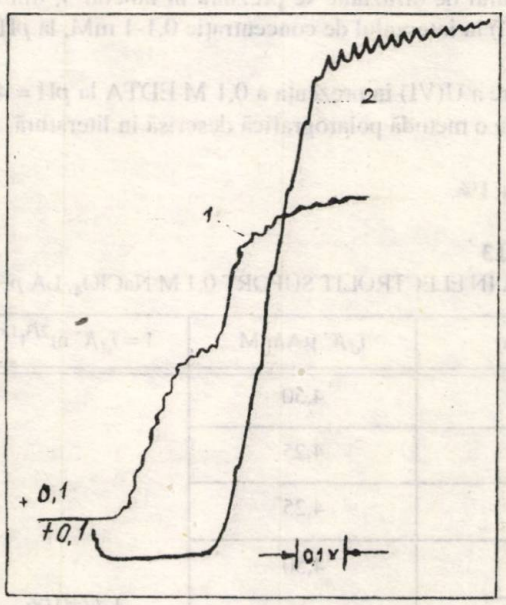



Fig. 4. Curbe de reducere polarografică a U(VI) în 0,1 M $NaClO_4$, *p*H = 4; *1*-U(VI) = 0,5 . $10^{-3}$ M; *2* - U(VI)-EDTA = $1 \cdot 10^{-3}$M

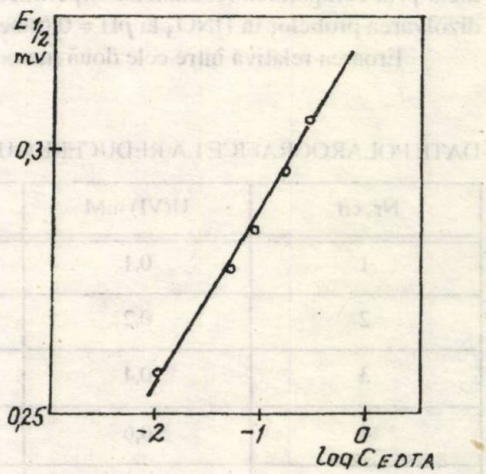



Fig. 5. Variația lui $E_{1/2}$ cu concentrația EDTA U(VI) = $1.10^{-3}$ M, *p*H = 4

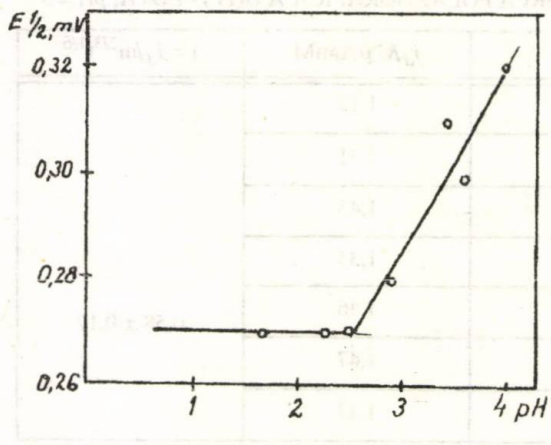



Fig. 6. Dependența lui $E_{1/2}$ de pH, la reducerea polarografică a U(VI) - EDTA

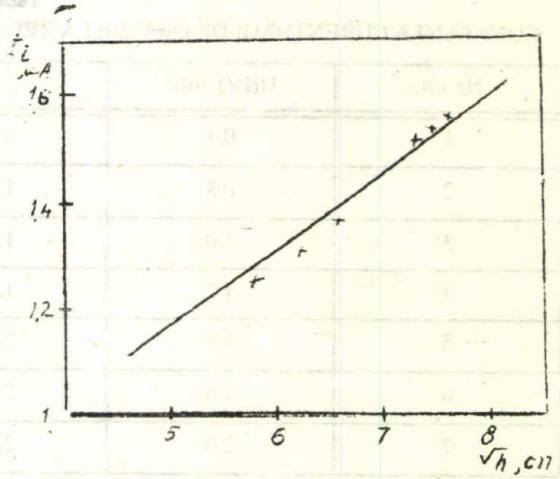



Fig. 7. Variația curentului limită $i_d$ în funcție de $\sqrt{h}$ ; pH = 4

În prezența de EDTA acest efect de scindare nu mai apare (fig. 4, curba 2) $E_{1/2}$ se deplasează spre valori mai negative - 0,32 V (ESC), odată cu formarea unui complex, a cărui constantă de stabilitate este mai mare decât constanta lui de hidroliză.

Compoziția complexului format în soluție s-a stabilit urmărind și în acest caz variația lui $E_{1/2}$ în funcție de concentrația ligandului la pH = 4. Datele experimentale sunt prezentate în figura 5.

Se constată astfel că la un raport U(IV) / EDTA ≥ 1/10 panta dreptei este de 36 mV / unitate de ligand indicând formarea unui complex în raport 2/1.

Urmărind influența pH asupra lui $E_{1/2}$ (fig. 6) s-a constatat că în domeniul de pH=1-2,7, $E_{1/2}$ este constant, iar peste această valoare crește linear cu pH-ul, panta dreptei fiind 34 mV/unitate de pH deci în procesul de reducere participă 2 $H^+$ Reacția de electrod este următoarea:

$$(UO_2OH)_2H_2Y + e^- + 2H^+ \longrightarrow 2UO_2^+ + H_2Y^{2-} + H_2O$$

Din variația curentului limită în funcție de înălțimea coloanei de mercur se constată o dependență lineară, deci treapta este controlată de difuziune (fig. 7).

Curba etalon și determinarea constantei curentului de difuziune se prezintă în tabelul 3, din care rezultă că metoda poate fi folosită la determinarea U(VI) în intervalul de concentrație 0,1-1 mM, la pH = 4 în electrolit suport 0,1 M $NaClO_4$.

Verificarea metodei polarografice de determinare a U(VI) în prezența a 0,1 M EDTA la pH = 4 s-a făcut prin compararea rezultatelor experimentale față de o metodă polarografică descrisă în literatură, prin dizolvarea probelor în $HNO_3$ la pH = 0 (tabelul 4 și 5).

Eroarea relativă între cele două metode este de + 1%.

**Tabelul 3**

DATE POLAROGRAFICE LA REDUCEREA U(VI)-EDTA ÎN ELECTROLIT SUPORT 0,1 M $NaClO_4$, LA pH = 4

| Nr. crt. | U(VI) mM | $i_d$ μA | $i_d/C$ μA/mM | $I = i_d/C\ m^{2/3}t^{1/6}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1 | 0,45 | 4,50 | |
| 2 | 0,2 | 0,85 | 4,25 | |
| 3 | 0,4 | 1,70 | 4,25 | |
| 4 | 0,6 | 2,70 | 4,50 | |
| 5 | 0,8 | 3,50 | 4,37 | 1,77±0,06 |
| 6 | 1,0 | 4,60 | 4,60 | |

**Tabelul 4**

REZULTATE EXPERIMENTALE LA ANALIZA UNOR SĂRURI DE URANIU

| Metoda | Compusul | Conținut, %U | $S_x$ | $S_{\bar{x}}$ | $t = \frac{\lvert \bar{x} - x \rvert}{s_x}$ | $\bar{x}-t_S\bar{x} < A < \bar{x}+t_{S_{\bar{x}}}$ | $F_c = \frac{S^2_{x_1}}{S^2_{x_2}}$ | $F_{tab}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polarografică la *p*H=0 | Azotat | 46,6 | 0,13 | 0,043 | 0,30 | 46,6±0,01 | | |
| | Sulfat | 56,1 | 0,22 | 0,069 | 4,57 | 56,1±0,32 | | |
| | Clorură | 59,7 | 0,25 | 0,079 | 2,20 | 59,7±0,17 | | |
| | Acetat | 56,6 | 0,15 | 0,047 | 0,50 | 56,6±0,02 | | |
| | Formiat | 62,8 | 0,09 | 0,028 | 2,33 | 62,8±0,06 | | |
| | Oxalat | 58,3 | 0,04 | 0,016 | 3,80 | 58,3±0,06 | | |
| Polarografică în prezența EDTA la *p*H=4 | Azotat | 47,0 | 0,16 | 0,065 | 0,22 | 47,0±0,01 | 1,47 | 3,18 |
| | Sulfat | 56,4 | 0,17 | 0,069 | 2,35 | 56,5±0,16 | 1,67 | |
| | Clorură | 60,5 | 0,22 | 0,089 | 1,05 | 60,5±0,09 | 1,30 | |
| | Acetat | 56,0 | 0,13 | 0,053 | 0,32 | 56,0±0,02 | 1,29 | |
| | Formiat | 61,4 | 0,13 | 0,053 | 1,13 | 61,4±0,06 | 2,12 | |
| | Oxalat | 57,6 | 0,11 | 0,044 | 1,52 | 57,6±0,07 | 6,00 | |

**Tabelul 5**

DATE EXPERIMENTALE LA DETERMINAREA U(VI) DIN $UO_3$ ȘI $UO_{2,x}$

| Metoda | Compusul | Conținut, %U | $S_x$ | $S_{\bar{x}}$ | $t = \frac{\lvert \bar{x} - x \rvert}{s_x}$ | $\bar{x} - t_{S_x} < A < \bar{x}+t_{S_{\bar{x}}}$ | $F_c = \frac{S^2_{x_1}}{S^2_{x_2}}$ | $F_{tab}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polarografică la *p*H=0 | $UO_3$ | 80,2 | 1,24 | 0,392 | 0,102 | 80,2±0,04 | | |
| | $UO_{2,x}$ | 3,35 | 0,045 | 0,017 | 6,47 | 3,35±0,109 | | |
| Polarografică în prezența EDTA la *p*H=4 | $UO_3$ | 81,1 | 0,84 | 0,266 | 0,71 | 81,1±0,19 | 2,19 | 3,18 |
| | $UO_{2,x}$ | 3,7 | 0,66 | 0,251 | 0,90 | 3,7±0,22 | 3,51 | 4,28 |

## Concluzii

Cercetările efectuate asupra formării complecşilor U(IV) şi U(VI) cu EDTA au permis elaborarea unei metode de separare şi de determinare a uraniului în cele două stări de oxidare cu ajutorul tehnicii polarografice.

Metoda constă în tratarea probelor de oxizi de uraniu cu soluţie 0,25 M EDTA, când U(VI) trece în soluţie şi se poate astfel separa de U(IV). În continuare U(VI) se determină din soluţie polarografic, sub forma complexului cu EDTA, la *p*H=4, în electrolit 0,1 M $NaClO_4$ în intervalul de concentraţie 0,1-1 mM.

Proba de U(IV) solidă rămasă se dizolvă în acid fosforic, după care se complexează cu EDTA şi se determină polarografic la *p*H=3, în electrolit 0,1 M $NaClO_4$, în intervalul de concentraţie 0,1-1mM.

Metodele elaborate au servit la analiza unor oxizi şi săruri de uraniu în diferite stări de oxidare, rezultatele verificându-se prin metode clasice.

Valorile experimentale obţinute au fost prelucrate după metoda statisticii matematice, comparând între ele dispersiile acestora.

Intervalele de încredere obţinute acceptă că, atât precizia, cât şi exactitatea metodelor propuse, este corespunzătoare.

## Bibliografie


1. WELCHER, F.J., The Analytical Uses of Ethylendiaminetetraacetic Acid, D. van Nostrand Comp. Londra, 1958
2. KLIGIN, A.E., SMIRNOVA, I.D. şi NIKOLSKAIA, H.A., Zhur. Neorg. Khim., **12**, 1959, p. 2766
3. SMITH, T.D., J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 1959, p. 344
4. KROT, N.N., ERNESLAEV, N.P. şi GELMAN, H.D., Zhur. Neorg. Khim., **9**, 1962,p. 2054
5. ENIKEEV, R.S., HAN, S.I. şi KOZLOVSKI, M.I., Uspekhi Khim., **1**, 1979, p. 491
6. BAKER, B.C. şi SAWYER, D.T., Inorg. Chem., **9**. 1970, p. 197
7. HARA, R. şi WEST, Ph.W., Anal. Chim. Acta., **12**, 1955, p. 285
8. DAVIES, D.G., Anal. Chem., **33**, 1961, p. 78
9. BRIGLI, M., LAGRANGE, J. şi LAGRANGE, Ph., Polyhedron, **3**, 1984, p. 469
10. KOZLOV, A.G. şi KROT, N.P., Zhur.Neorg.Khim., **5**, 1960, p. 1961
11. GOPALA, RAO G. şi SEMIDEVAMMA, G.Z., Analyt. Chem., **157**, 1957, p. 27
12. SUSIK, M.V. şi PYISCIC, M.G., J. Electroanal. Chem., **34**, 1972, p. 535
13. TAMAMUSHI, TANAKA, Proceedings of the 1-st Intern. Polarography Congress, Praga, 1951
14. PRIBIL, R. şi BLAZEK, A., Coll. Czech. Chem.Comm., **16**, 1951, p. 567
15. NIMARĂ, A., MARTONY, L., PRINCZ, E. şi SIMIONESCU, T., Sesiunea de Comunicări Ştiinţifice, Rm. Vîlcea, oct. 1985


Intrat în redacţie: 20 XII 1993

# BIOTEHNOLOGIE

## COMPUȘI PARACHINOMETANICI III

Derivații parachinometanului constituie o certitudine în metabolismul ternar (C,H,O). Amploarea acestui model structural ca și însăși rațiunea existenței sale nu pot fi înțelese decât în corelație cu cel puțin una dintre principalele căi metabolice de evoluție a biosistemelor. În cazul acestor structuri (pQM) cea mai apropiată linie structurală este cea a monomerilor ligninei. Neglijând, pentru moment, mecanismele de formare a structurilor (fără însă ca prin acest demers metodologic să se conteste în vreun fel importanța problemei) se impune constatarea generală că metabolismul primar al precursorilor ligninei generează două serii de compuși în care structura generală are în comun existența, ca punct de plecare, a două unități aromatice de tip $C_6$ (i.e.benzenice). Acestea sunt: $C_6$-$C_2$-$C_6$ și $C_6$-$C_3$-$C_6$. Prima serie (ca și cea de a doua de altfel) se caracterizează prin existența unei unități aromatice $C_6$ de tip fluoroglucinic. Ceea ce însă deosebește cele două serii constă în posibilitatea de realizare a unor structuri ciclice. Atunci când se discuta posibilitatea realizării unor structuri ciclice este potrivit să se aibă în vedere și anumite considerațiuni taxonomice care impun în mod nemijlocit realitățile conceptuale de metabolism evolutiv. Astfel, pentru structurile $C_6$-$C_2$-$C_6$ nu este întâmplător faptul că ele sunt foarte frecvente în cazul gimnospermelor ca și în cazul esențelor moi(angiosperme cu o foarte slabă mineralizare), după cum și faptul că, chiar atunci când este vorba de angiosperme structurile $C_6$-$C_3$-$C_6$, se găsesc în forma lor aciclică. Structurile $C_6$-$C_2$-$C_6$ au o repartizare taxonomică deosebit de caracteristică, fiind distribuite în mod predominant în gimnosperme. În această privință ar mai fi de remarcat și faptul că în majoritatea covârșitoare a cazurilor unitatea $C_2$ se prezintă sub forma unei structuri etilenice (extrem de rar se cunosc derivați $C_6$-$C_2$-$C_6$ în care unitatea $C_2$ are forma -$CH_2$-$CH_2$-) fapt care conduce la modelul sintezei acilonice, mult mai caracteristic pentru etapele timpurii ale edificării metabolismului ternar. De fapt această idee este consubstanțială cu faptul că întotdeauna o unitate $C_6$ din cele două ale structurii $C_6$-$C_2$-$C_6$ are o repartiție fluoroglucinică (meta) a grupelor - OH conținând prin urmare cel puțin două grupe -OH, (evident, maxim fiind trei) ca rezultat al sintezei acilonice. În privința acestor structuri $C_6$-$C_2$-$C_6$ cu unități $C_2$ etilenice, pe care în mod curent le numim unități stilbenice, am dezvoltat în altă parte (și credem că oarecum am și argumentat) ideea conversiei dehidrogenante în derivați fenantrenici [1]. Formarea acestora în mod direct pe calea unor sinteze de tip acilonic ni se pare de asemenea suficient de discutată [2]. Interesantă rămâne trecerea de la combinațiile hidroxi-stilbenice (de fapt *p*-hidroxi-stilbenice) la cele hidroxi-fenantrecenice prin mecanismul formării unor intermediari *p*QM. Nu este întâmplătător faptul că o asemenea trecere este vizibilă fără prea multă dificultate în cadrul metabolismului cuaternar (C,H,O,N). Acest fapt își găsește explicația firească într-un anumit principiu al concordanței între valoarea potențialului informațional al biosistemului și valoarea potențialului său metabolic. De altfel odată cu evoluția (deci și cu trecerea de la gimnosperme la angiosperme) și rolul structural (ca elemente de construcție) al derivaților ternari (C,H,O) se suportă o diminuare în favoarea derivaților cuaternari (C,H,O,N). Totuși practicarea metabolismului derivaților *p*QM, vizibilă în cazul compușilor $C_6$-$C_2$-$C_6$ nu este abandonată (cel puțin ca posibilitate de principiu) nici în cazul compușilor $C_6$-$C_3$-$C_6$. Din contră, în cazul unui număr destul de mare de compuși de acest fel, există posibilitatea izomerismului *p*QM în ambele unități $C_6$. Această situație însă nu este posibilă decât cu prețul existenței unei scheme de sinteză a acestor compuși în care unitatea fluoroglucinică, $C_6H_3(OH)_3$, este acilată de către o structură de tip ligninic, $C_6$-$C_3$, în care acidul *p*-HO-cinamic este elementul principal. Desigur sinteza admite și varianta unității $C_2$ saturate, dar acest lucru nu este cel mai important pentru problema în discuție. Deosebit de semnificativă din punct de vedere probabilistic și prin urmare din punctul de vedere al mărimii potențialului informațional intrinsec este existența unui număr foarte mare de structuri $C_6$-$C_3$-$C_6$. Înainte însă de a face o prezentare a acestor compuși, pentru a nu ne depărta prea mult de afirmația făcută ($C_6$-$C_3$+$C_6$→ $C_6$ - $C_3$ - $C_6$) ar fi de prezentat în legătură cu ea o reacție destul de semnificativă și care este de obicei considerată cu valoare probatorie de proces chimic din categoria racțiilor dovedîtoare de constituție. Este vorba despre procedeul topirii alcaline în urma căruia se formează de regulă fluoroglucină (sau după caz,

însă foarte rar, un derivat al ei) și acid *p*-hidroxicinamic. Inutil să subliniem faptul că ne aflăm din nou în prezența unei dovezi a unui adevăr bine stabilit: deși avându-și domeniul de existență între limitele fizice ale biosistemelor, biochimia rămâne totuși o parte a chimiei, fapt care antrenează în mod logic o concluzie practică de o mare importanță pentru biotehnologie: dacă este extrem de importantă considerarea evoluției prin factorul taxonomic, cel puțin în egală măsură este de neconceput practicarea unor biotehnologii viabile fără a se considera cu toată seriozitatea principiile fundamentale ale chimie generatoare ale principiilor primare ale vieții. Această exprimare nu traduce tendința de minimizare a vreunei alte discipline științifice (ar fi o gravă eroare) cât mai ales preocuparea pentru a fructifica mai ales căile directe de înțelegere ale principiilor naturii așa cum ne sunt ele oferite prin schemele metabolice care în prezent sunt cele mai transparente transpuneri ale legilor naturii în raport cu foarte mărginitele noastre posibilități de înțelegere. Adresându-ne prin urmare acestor foarte generoase resurse de cunoaștere vom considera aceste unități $C_6$-$C_3$-$C_6$ privite din punctul de vedere al potențialului lor chinogen dar în mod special cu referire la structurile *p*QM-ice. Totuși înainte de a selecta situațiile cele mai caracteristice și folosind ca ipoteză de lucru o anumită schemă biosintetică, este potrivit să facem o prezentare schematică generală a acestor derivați. Asupra sintezei lor vom rămâne la ipoteza formării lor din două unități: una $C_6$(Ar)-$C_3$, pe care o considerăm de tipul precursorilor ligninei, și una de tipul $C_6$(Ar), pe care o considerăm de origine poliacetilică adică derivat de fluoroglucină, 1,3 dihidroxibenzen sau pur și simplu fenol. Prima unitate acilează derivatul hidroxibenzenic putând fi sub forma unui acid carboxilic (β-fenil acrilic), a aldehidei corespunzătoare sau a alcoolului β-fenil alilic. Cea de a doua unitate, cea acilată, va fi legată în poziția orto față de una (sau unica) dintre grupările -OH. De altfel, asupra acestui mecanism de reacție, existența unor compuși naturali cum ar fi garcinina [1] sau acidul piscidic [3] ni se pare că furnizează o suficientă dovadă, cel puțin pentru etapa actuală a prezentării noastre. Prezentarea acestei familii de compuși (nu a tuturor celor imaginabili, ci doar a celor prezenți în biosisteme) va ajuta la formarea unei imagini corecte asupra amploarei procesului de formare a structurilor *p*QM-ice. De fapt, așa cum se va remarca destul de ușor toți acești compuși pot deveni cu multă ușurință derivații *p*QM-ici putând fi considerați în mod corect ca derivați *p*KQM-ici propriu-ziși. Înaintea unei prezentări, sperăm sinoptice, a compușilor flavonici și *i*-flavonici ne vom permite considerarea din punctul de vedere al celor mai posibile căi de reacție a unui compus deja amintit (garcinina) o adevărată fosilă biochimică și în cadrul acestei calități o moleculă doveditoare de mecanism pentru ipoteza creditată de noi ca fiind răspunzătoare de formarea acestor compuși (de tip flavonic). Excepționala raritate a situației pe care o reprezintă structura acestui compus ne face să presupunem că ea reprezintă un fericit caz de eroare prin "exces de reacție", situație care a mai fost întâlnită la unul din compușii sintetizați de hamei (Humulus lupulus). Este dincolo de orice discuție faptul că reacțiile prezentate în figura 1 pot fi supuse întrebării (într-un anumit sens legitime) cine le-a practicat, dar este în egală măsură vizibil faptul că aceste reacții sunt atât de generale, constituind manifestarea unor proprietăți chimice atât comune, încât este corect să se rețină exact ceea ce dorim să subliniem: posibilitatea ca ele să aibă loc, cu alte cuvinte reactivitatea compusului ca sumă a unor posibilități de reacție în condiții normale (adică fără a fi necesar să se presupună existența unor condiții excepționale sub aspect, energetic, conformațional, informațional etc.).

Prin urmare în figura 1 este prezentat compusul (I) garcinina, produs de Garcinia. În structura acestuia se poate observa cu multă ușurință existența a două zone strucurale, respectiv o zonă flavonică în care structura benzenică este dihidroxilată (o substituție hidroxilică în pozițiile absolut caracteristice monomerilor ligninei) și o catenă laterală în care se poate recunoaște cu multă ușurință un element acilant de tipul precursorilor monomerici ai ligninei. Nucleului benzenic central, care este acilat de această catenă laterală și care nucleu intră în structura flavonică, este un nucleu resorcinic (adică din punctul de vedere al modelului sintetic poliacetilic, o fluoroglucină redusă în etapa Lynen a sintezei acestui nucleu). Adiția grupei -OH fenolice la nucleul epoxidic, precum și adiția apei la legătura dublă a heterociclului pironic, nu sunt procese a căror probabilitate să poată fi puse în discuție(discutabilă este poate, producerea lor simultană). Importantă însă este posibilitatea formării unei structuri diflavononolice cu ciclu benzenic comun. Deshidratarea la cele două heterocicluri ca și deschiderea lor hidrolitică sunt de asemenea procese deosebit de probabile și ilustrează o cale de formare a structurilor flavonice.

Formarea derivaților epoxidici la ambele catene reprezintă și ea o posibilitate nu tocmai neglijabilă (odată ce compusul inițial a demonstrat

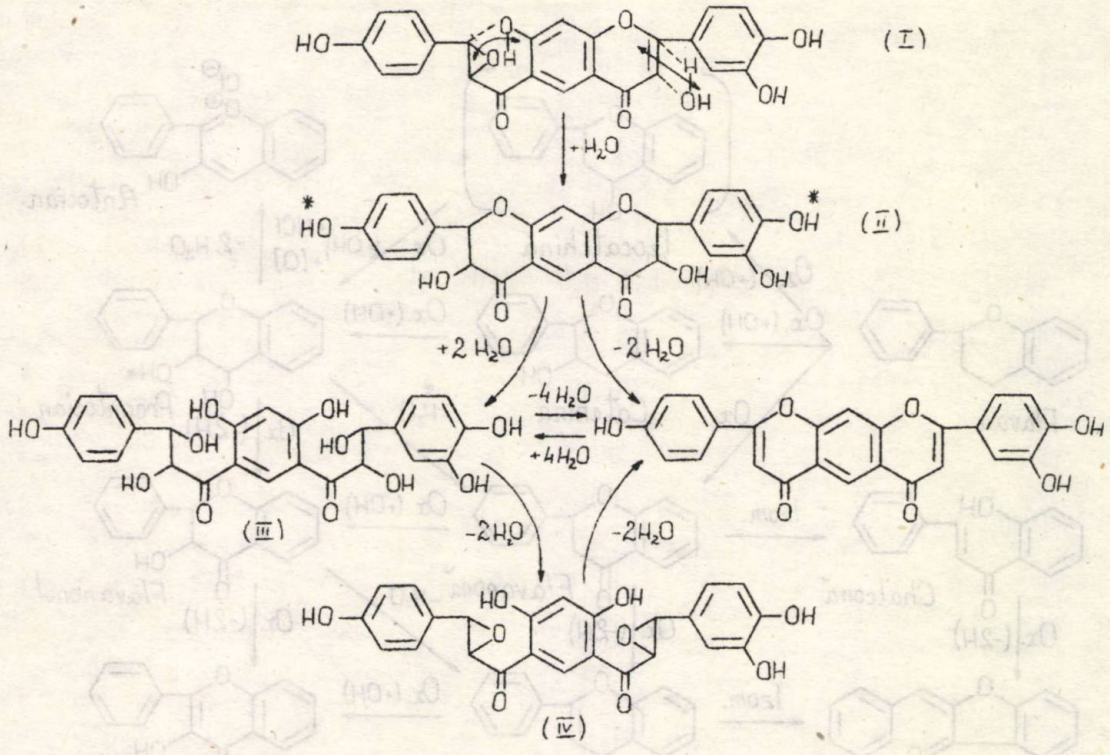


Fig. 1

existență ei). Nu este exclus faptul că structura epoxidică să fie etapa optimă pe calea închiderii ciclului γ-piranic. Dacă lucrurile stau astfel sinteza unei structuri flavonice ar cuprinde următoarele trepte: 1. acilarea (în poziția orto în raport cu o grupare -OH fenolică) cu un compus $C_6$-$C_3$-(în care lângă un nucleu s-ar afla structura epoxidică iar după aceasta cea carboxilică) la care unitatea $C_6$ are substituție hidroxilică de tipul precursorilor monomerilor ligninei); 2. ciclizarea prin adiția grupei -OH fenolice la structura epoxidică, (reactivă); 3. formarea legăturii duble prin eliminarea grupei OH alcoolice cu atomul de H de la atomul de carbon vecin din ciclul piranic. Acest compus în afara faptului că ilustrează etapa acilării, are importanța de a furniza o sugestie asupra intermediarului activ al ciclizării (structura epoxidică), sugerând implicit și trecerea deshidratantă de la flavanonă la flavonă. Dar în afara tuturor acestor elemente, poate că cel mai spectaculos element structural (și care accentuează în mod energic statutul de fosilă biochimică al compusului) este reprezentat de substituția hidroxilică a celor două nuclee benzenice izolate. În timp ce unul este *p*-hidroxi-substituit în raport cu catena laterală, celălalt este *para* și *meta* dihidroxi-substituit în raport cu catena laterală. Aceste substituții în afara faptului de a fi caracteristice izomerilor ligninei are marea însemnătate de a caracteriza structura primelor două elemente ale sericii acelor fosile, ceea ce constituie o nouă dovadă a caracterului de fosilă biochimică a garcininei, căci prezența unui radical aromatic al pirogalolului ar fi dovedit fermarea cu participarea celui mai recent tip de monomer. Să remarcăm în acest sens că însuși faptul că în catena laterală nu este un nucleu benzenic având substituție dihidroxilică spune mult: este o situație relictă și spectaculoasă, acilantul este cel mai rudimentar, respectiv cel mai simplu intermediar (probabil primul produs al evoluției pe această cale metabolică). Din punctul de vedere al posibilităților de formare a derivatilor *p*QM-ici catena laterală se înscrie cu multă ușurință în categoria structurilor *p*KQM-ice, migrarea atomului de H al grupei OH-fenolice la atomul de oxigen al ciclului epoxidic (și cu menținerea grupării -OH astfel formate la atomul de carbon vecin grupei CO) ar conduce în mod vizibil la formarea unei structuri *p*QM-ice propriu-zise. În compusul (II) migrarea atomilor de H ai grupei -OH fenolice din poziția para (marcată în figura 1 prin asteriscuri) la atomii de oxigen ai ciclului piranic ar conduce nu numai la formarea a două structuri *p*QM-ice propriu-zise dar, ca efect secundar, și la deschiderea acestor cicluri. Nici calea inversă, aceea a formării structurii piranice prin adiția grupelor OH la structurile *p*QM-ice, nu ar trebui exclusă dintre posibilele căi de sinteză a ciclului piranic. Dintre cele două structuri *p*QM-ice astfel formate, evident, cea provenind din nucleul

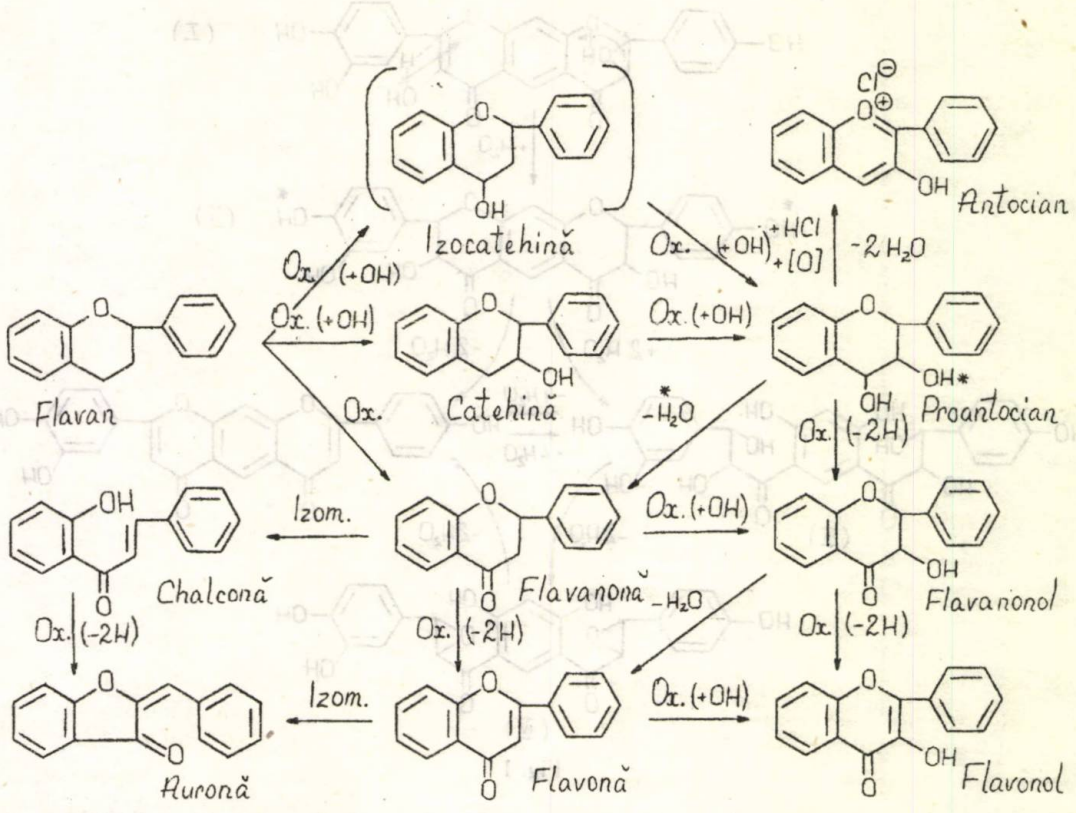



Fig. 2

benzenic dihidroxilat va fi cea mai stabilă(în urma formării unui ciclu chelatic prin stabilirea unei $L_H$). Din compușii (III) și (IV) cele două structuri *p*QM-ice se pot forma cu multă ușurință, în primul caz prin eliminarea unei molecule de apă, iar în cel de al doilea pe calea deja arătată a migrației atomului de H *p*-hidroxi-fenilic la atomul de oxigen epoxidic și rămânerea grupei -OH formată astfel la atomul de carbon vecin grupei CO. S-ar putea spune că așa cum chalconele sunt forma aciclică a flavononelor și compușii de tipul garcininei pot fi considerați formele aciclice precursoare ale flavonelor (evident cu referire la catena care conține structura epoxidică). De asemenea considerăm existența chalconelor dovadă a reacției

Ar-CH=CH-CO-S-CoA+H-Ar → Ar-CH=CH-CO-Ar+CoA-S-H conform modelului biosintetic admis de noi. În fine, depășind această paranteză asupra biogenezei compușilor flavonici, să trecem la examinarea acestei clase de com-naturali din rândul cărora se numără foarte mulți derivați *p*KQM-ici, în structura unora dintre ei fiind foarte vizibilă insistența menținerii unor asemenea configurații structurale. Înaintea oricărei prezentări se impune însă precizarea că formarea unor asemenea structuri este posibilă numai datorită numeroaselor prezențe oxidrilice aromatice caracteristice precursorilor, adică fluoroglucinei și monomerilor de tip ligninic

În figura 2 sunt prezentate structurile de bază ale derivaților naturali ai flavanului și posibilele lor căi de interconversie (dintre care cele mai multe constituie procese naturale). După cum se poate constata o primă linie de evoluție oxidativă o constituie seria flavon-catehină-proantocian, în care au loc oxidări succesive oxidrilante. Seria s-ar putea spune că se "încheie" cu formarea antocianilor. O a doua serie o constituie triada flavan-flavanonă-flavanonol. Ultimul termen poate proveni atât din cel de al doilea prin oxidare hidroxilantă (paralelism cu prima serie), cât și prin oxidarea (dehidrogenantă) a proantocianului. De altfel acesta (proantocianul) este un fel de izomer al formei hidratate (carbonilic) a flavanonei, în care poate să treacă prin eliminarea ca moleculă de apă a grupei OH marcată cu asterisc și a atomului de H de la atomul de carbon vecin, care poartă cealaltă grupă -OH, aceasta devenind prin urmare o grupă enolică. Cetonizarea ei conduce la flavanonă. Să se rețină de asemenea relația de izomerie a flavanonei cu chalcona în care aceasta se poate converti prin extragerea de către atomul de oxigen al ciclului al unui atom de H de la atomul vecin de carbon. Procesul prezintă o deosebită importanță deoarece în multe împrejurări practicarea sa (desigur nu exact în această formă) este susceptibilă de a avea

ca rezultat formarea unor structuri *p*QM-ice. În fine seria auronă- flavonă - flavonol este o serie a oxidării dehidrogenante aurona provenind pe această cale din chalconă, flavona din flavanonă și flavanolul din flavanonol. Remarcabil este și paralelismul perechilor flavonă-chalconă și flavonă-auronă, în sensul că și aurona, ca și chalcona, provine din izomerizarea flavonei (așa cum izomerizarea flavanonei conducea la chalconă). De asemenea, așa cum deshidratarea proantocianului putea conduce la flavanonă, tot astfel deshidratarea flavanonolului poate conduce la formarea flavonei. Existența acestor legături ca și a multor altora care nu se menționează aici pentru a nu altera caracterul sintetic al tabloului prezentat, dovedește intensa exploatare metabolică a reactivității unității $C_3$, de fapt responsabila principală a existenței unui atât de mare număr de compuși derivând funcțional de la structura de bază - flavanul. În acest sens apreciem ca utilă introducerea și folosirea noțiunii de grad natural de funcționalizare (G.N.F.) exprimabil prin raportul structură derivată/structură de bază (prin procese naturale de funcționalizare). Constatăm pentru flavan existență unui asemenea GNF impresionant: 9/1 și apreciem că el corespunde unei intense exploatări fiziologice a structurii flavanice. Operând seria corespunzătoare de raționamente și în cazul *i*-flavanului se va constata un GNF mult mai mic: 3/1 (de fapt de trei ori mai mic). Acest fapt se poate observa din examinarea schemelor din figura 3.

Fără a trece la un comentariu propriu-zis al situației derivatizării naturale a izoflavanului, reținem doar în treacăt două observații. Prima asupra flavanonolului: închiderea ciclului piranic este destul de problematică fiind vorba despre un semiacetal, migrarea (de altfel destul de probabilă) a atomului de H al grupei -OH la atomul de oxigen al ciclului refăcând atât gruparea aldehidică, mascată prin semiacetalizare) cât și oxidrilul fenolic al nucleului aromatic. A doua observație se referă la *izo*-flavonă. Ea constituie de fapt forma stabilizată a *i*-flavanolului, din care de altfel și provine printr-o deshidratare. Deschiderea hidrolitică a nucleului $\gamma$- piranic ar conduce la același compus aldehidic a cărui formare s-ar produce prin procesul de reversie al semiacetalizării, care a generat apariția *i*-flavanolului. În fine, dar fără a pretinde epuizarea subiectului, formarea unui *i*-flavonol ar repeta problema de instabilitate a *i*-flavanonolului, însă la o scară superioară, căci migrația atomului de hidrogen hidroxilic ar conduce la formarea nici mai mult nici mai puțin decât a unei grupe -COOH. Dacă se va considera posibilitatea unei decarboxilări, apartenență la metabolismul flavanic va înceta și poate va începe drumul fenantrenic, considerarea celor două valori ale GNF sugerează pentru cei doi izomeri o biocompatibilitate favorabilă flavanului față de *i*-flavan.

Cum însă cheia acestei compatibilități, elementul sau activ, rezidă în potențialul chimic al

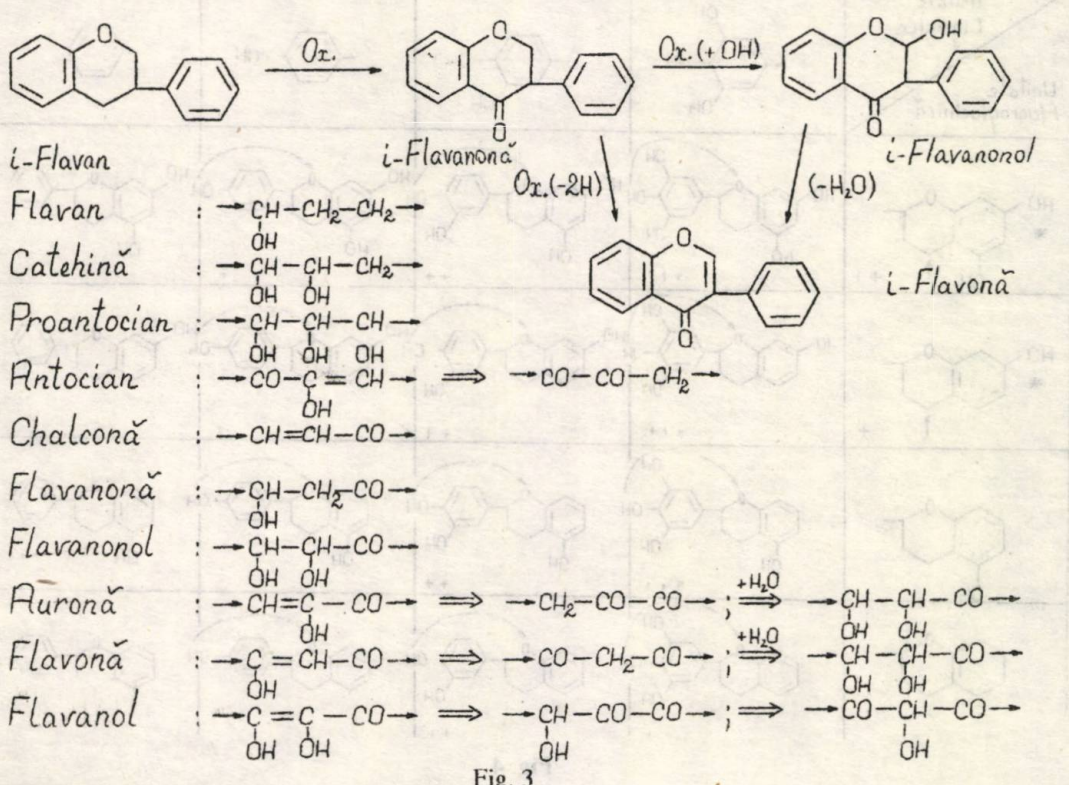



Fig. 3

unității $C_3$, în figura 3 sunt prezentate comparativ structurile acestor unități ale derivaților funcționali naturali ai flavanului folosind o convenție de reprezentare în care orientarea fragmentului $C_3$ să fie vizibilă. Astfel, pentru fiecare caz există o sageată către unitatea $C_3$ care vine de la structura aromatică de tip ligninic și o săgeată care merge spre unitatea de tip fluoroglucinic și care exprimă sensul de reacție al cuplajului alchilant sau acilant (varianta condensativă -CHO sau -COOH). Fragmentele $C_3$ sunt prezentate exact în structura pe care o au în momentul scindării hidrolitice a heterociclului. În situațiile în care urmarea acestui proces este formarea unor structuri enolice, au fost considerate și posibilele izomerizări sau derivativizări prin hidratare. Operațiunile corespunzătoare pentru grupa *i*-flavanului, evident, nu au mai fost făcute. Examinarea, chiar și sumară a structurii acestor fragmente $C_3$ (caracteristice, exprimând în fond, esența individualității acestor compuși degajă concluzia inevitabilă a faptului că întregul tablou metabolic al interconversiei acestor compuși este unul redox (și am adăuga, unul care amintește cumva de metabolismul glucidic, mai ales etapa primară a glucidelor inferioare). Examinarea fragmentelor $C_3$ scoate în evidență faptul că nici unul dintre ele, nici chiar cele corespunzând auronei și chalconei nu sunt lipsite de o grupare OH (sau de posibilitatea dobândirii ei, printr-o adiție potrivită a unei molecule de apă) la primul atom de carbon. Acest fapt se traduce, pentru unitatea ligninică, prin posibilitatea eliminării, sub formă de apă, a acestei grupe -OH împreună cu atomul de H al grupei-OH fenolice din poziția *para* a ciclului la care este legat acest atom purtător de grupă OH alcoolică sau carbonilică (de hidratare). Dacă o asemenea grupă -OH nu ar exista, nici structura flavanică nu s-ar putea realiza. În același timp însă prezența acestei grupe, prin procesul deshidratant prezentat mai sus, constituie și baza posibilității formării structurii *p*QM-ice. Privind lucrurile prin prisma originii sale, această proprietate este o consecință firească a prezenței în moleculele flavonice a unităților de precursori ai ligninei, cărora această proprietate le este caracteristică. De fapt formarea structurii *p*QM-ice, în cadrul structurilor flavonice, este la fel de bine pasibilă și pe calea izomerizării prin migrarea atomului de hidrogen al grupei *p*-hidroxi-fenolice la atomul de oxigen care închide ciclul piranic (efectul secundar al deschiderii ciclului, evident, se menține). Această posibilitate este ilustrată în figura 4 în care, în lumina concepției sintetice expuse mai sus, este prezentat tabloul compușilor naturali posibili prin combinarea celor două grupe de precursori (ligninici și fluoroglucinici).

Acolo unde formarea structurii *p*QM-ice

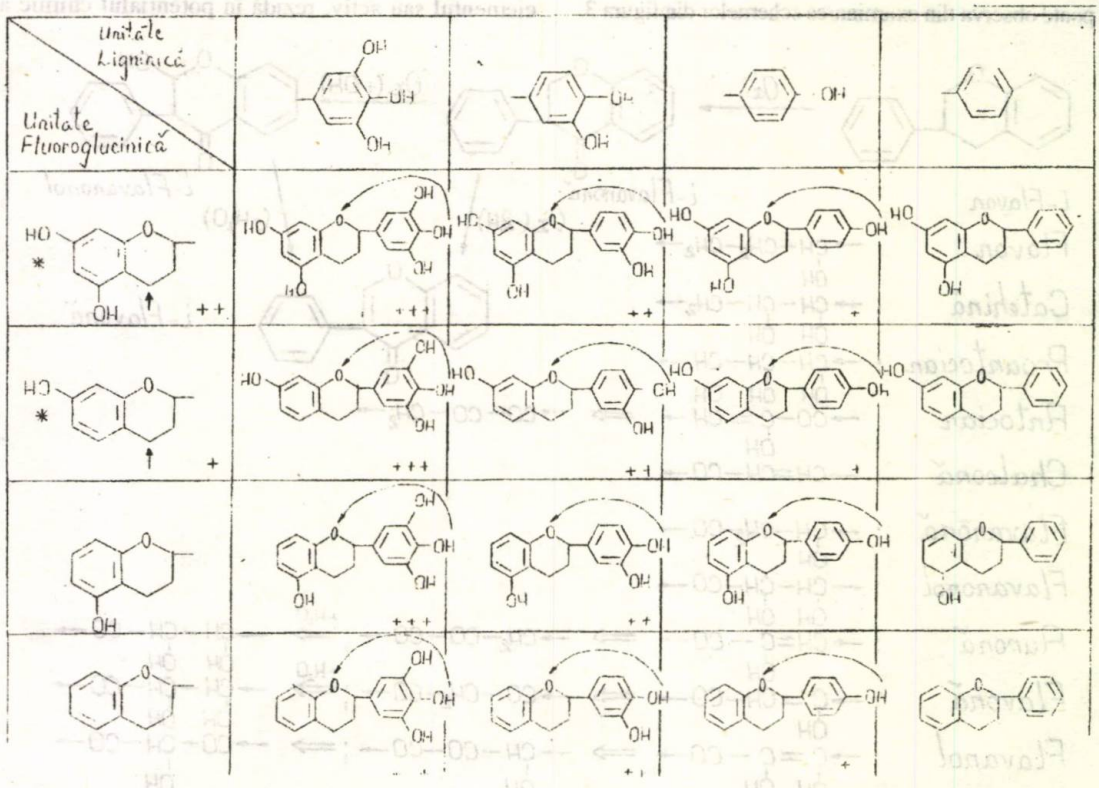



Fig. 4

este posibilă fenomenul este marcat printr-o cruciuliță: + ; acolo unde *p*QM-ul este stabilizat prin chelatizare datorită $L_H$ cu o grupare OH fenolică plasată în poziția orto, fenomenul este marcat prin două cruciulițe: ++; fenomenul stabilizării devenind încă mai probabil; în fine, acolo unde *p*QM-ul este stabilizat prin chelatizare datorită $L_H$ cu una (sau două) grupări -OH fenolice, plasate ambele în poziția *orto*, fenomenul este marcat prin trei cruciulițe : +++ , fenomenul stabilizării atingând limita maximă permisă de structură. Ar fi de reținut faptul că probabilitatea formării și mai ales a stabilizării structurilor *p*QM-ice crește pe măsura avansării pe calea evoluției acestor derivați ai precursorilor ligninei. Așa cum vom reveni de altfel, trebuie să reținem faptul că pentru compușii din grupele de reactivitate ++ și +++ formarea structurilor *p*QM-ice este promovată ferm de formarea compușilor metalici chelatici cu participarea cationilor metalici trivalenți fie ei cu deficit global de electroni ($Al^{+3}$), fie cu deficit nominal de electroni ($Fe^{+3}$) [3]. Este inutil să se insiste asupra faptului că acest mare potențial complexogen are șanse foarte mari de a se materializa, atâta timp cât biosistemele conțin cantități apreciabile din acești cationi ubicuitari. Poate că ar fi potrivit chiar ca problema participării acestor complecși chelatici la activarea compușilor la structuri *p*QM-ice, să fie considerată cu seriozitate ca un posibil mecanism biochimic. Acest fapt nu ar avea nimic surprinzător dacă se are în vedere faptul că biosistemele practică sistemul activării în trepte succesive. Amplificarea progresivă a reactivității este deci un fenomen firesc. Formarea structurilor *p*QM-ice, datorită prezenței componentelor ligninice nu este surprinzătoare, din contră, absența acestei proprietăți ar fi fost mai degrabă de natură să surprindă. Prin urmare, ținând cont de împrejurările, care au făcut posibilă existența unor asemenea situații în cazul componentelor ligninice ale structurilor flavonice, ar fi normal să se pună problema dacă nu cumva ar exista posibilitatea ca asemenea structuri să se formeze și prin participarea componentelor fluoroglucinice. Un răspuns final afirmativ ar angaja două aspecte. Unul ar fi aspectul practic al mijloacelor de realizare a acestor structuri, adică altfel spus care anume caracteristici strucurale ar fi minim necesare pentru edificarea unor asemenea structuri (*p*QM-ice). În acest sens ar putea fi făcută observația că o primă condiție constă în existența unei grupe -OH fenolice amplasată în poziția para în raport cu catena $C_3$ (condiție care s-a mai pus și în cealaltă situație, dar care are de fapt o realitate structurală de mult reținută de evoluția unității structurale respective). În figura 4 cele două unități fluoroglucinice, care îndeplinesc această condiție, sunt marcate prin asteriscuri. O a doua condiție constă în prezența la primul atom de carbon al unității $C_3$, aflată în poziția para față de grupare -OH fenolică, a unei grupe -OH sau a unei grupe care să o poată genera (CO sau legătura dublă hidratabilă). Dintre cei 9 derivați naturali flavanici numai unul (catehina) este lipsit de o asemenea posibilitate. În ceea ce privește antocianul adiția unei molecule de $H_2O$ (care în sensul refacerii proantocianului) este de natură să răspundă acestei necesități. Concluzia acestui fapt pare aceea că formarea structurilor *p*QM este mai curând caracteristică derivaților naturali ai flavanului. În figura 4 existență unei asemenea posibilități (grupă OH sau echivalent) este marcată printr-o mică săgeată. Marcajul + semnifică existența posibilității formării structurii *p*QM-ice, în timp ce prezența marcajului ++ semnifică (în mod analog cu situația prezentată la unitățile monomerice ale ligninei) stabilizarea suplimentară printr-o structură chelatică realizat printr-o $L_H$ (în acest caz nu sunt descrise combinațiile chelatice corespunzătoare; noi le considerăm însă posibile). O altă chestiune, de fapt, conceptuală, aceea legată de formarea structurilor *p*QM-ice cu participarea componentelor fluoroglucinice, constă în concluzia că evoluția departe de a fi descoperit accidental structurile *p*QM-ice, din contră a urmărit edificarea lor, facând acest lucru cu mijloace destul de variate.În cazul de față tendință se realizează convergent pe calea coversiei adecvate a două tipuri diferite de unități structurale, având fiecare o bine definită individualitate metabolică.

**Bibliografie**


1. ZAMFIR M., Rev. Chim. (București) - **45**, nr. 3, 1994, p. 183
2. ZAMFIR M., Rev. Chim (București) - **44**, nr. 3, 1994, p. 183
3. BODEA C., "Biochimie vegetală" vol.II, p.874 Ed. Academiei, R.S.R., 1965


M. ZAMFIR

# Cronică

## INVENŢII DIN DOMENIUL CHIMIEI POLIMERILOR PREMIATE CU MEDALII DE AUR LA AL II-LEA SALON INTERNAŢIONAL AL INVENŢIILOR, CERCETĂRII ŞI TRANSFERULUI TEHNOLOGIC DIN 14-18 SEPTEMBRIE 1994

"Inventica '94" - este denumirea sub care s-a desfăşurat la Iaşi, în perioada 14-18 septembrie 1994 cel de al II-lea Salon Internaţional al Inventatorilor. Reuniunea s-a desfăşurat sub egida Ministerului Cercetării şi Tehnologiei şi a Ministerului Învăţământului.

La organizarea Salonului Internaţional al Invenţiilor o mare contribuţie au avut-o prof. dr. ing. Vitalie Belous - Director General al Institutului Naţional de Inventică şi prof. dr. ing. Eftimie Niţescu - Director General al Societăţii Inventatorilor Români.

Comitetul International al Salonului a fost alcătuit din personalităţi de marcă din Franţa, Belgia, Japonia, Elveţia, Rusia şi România.

Invenţiile prezentate au fost clasificate pe 27 de secţiuni din care, se menţionează: antipoluare, energie, mecanică, metalurgie, chimie, birotică, ştiinţe medicale, construcţii.

În domeniul chimiei polimerilor s-au remarcat invenţiile cercetătorilor de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi, Universitatea Tehnică" Gh. Asachi" Iaşi, Institutul de Tehnologie Chimică (ITEC Brazi).

Din cadrul Institutului de Tehnologie Chimică "ITEC" Brazi a fost premiat cu medalia de aur următorul grup de invenţii:

-Compoziţie poliolefinică cu proprietăţi de antiblocare şi optice îmbunătăţite (C. Andrei, Stana Piţă, Aurica Câmpeanu, E. Anton, Viorica Dobrescu).

-Compoziţie poliolefinică reticulată şi ignifugată (C. Andrei, Victoria Tomescu, Ileana Armegioiu).

-Procedeu de obţinere a compoziţiilor poliolefinice destinate foliilor pentru agricultură (C. Andrei, Georgeta Andrei, Stana Piţă, Viorica Dobrescu).

Pentru merite deosebite în creaţia tehnică (peste 100 brevete de invenţii obţinute), Comisia de Inventică a Academiei Române şi Societatea Inventatorilor din România, a acordat domnului dr. ing. C. Andrei, Director General al ITEC - Brazi titlul de "Inventator de elită" clasa I şi medalia de aur "Henri Coandă" Clasa I.

De la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi a fost medaliată invenţia:

-Contribuţii la domeniul adezivilor sintetici de tip acrilic ( Iordana Neamţu, Aurica Chiriac).

De asemenea s-au bucurat de aprecieri şi brevetele:

-Material pentru ecrane desorbante de microunde (D. Seheianu şi colaboratorii).

-Liant pentru turnătorie pe bază de răşini lignofenol şi lignofenolformaldehidice (Cleopatra Vasiliu - Oprea şi colaboratorii).

-Dispozitiv pentru obosire statică la tracţiune a polimerilor în prezenţa unor medii gazoase sau lichide (Cleopatra Vasiliu-Oprea şi colaboratorii).

Salonul a fost prezentat la o înaltă ţinută ştiinţifică şi a fost vizitat de numeroşi specialişti.

C. ANDRICI

# Cronică

## SIMPOZION "DEZINFECTANŢI - DETERGENŢI"
### 3 noiembrie 1994, Bucureşti

SINTOFARM S.A. şi firma BAYER A.G. au organizat în Bucureşti în ziua de 3 noiembrie 1994 simpozionul cu tema: "Dezinfectanţi- detergenţi" destinaţi dezinfecţiei instrumentarului medical, suprafeţelor tari şi dezinfecţiei (decontaminării) mâinilor.

SINTOFARM S.A., unitate industrială cu tradiţie în domeniul sintezei organice şi implicit a produselor farmaceutice, şi-a lărgit domeniul de activitate cu sinteze de substanţe tensioactive şi formulări de detergenţi cu diferite proprietăţi funcţionale, accent deosebit punându-se pe dezinfectanţii-detergenţi. În cadrul acestor preocupări s-au realizat, prin colaborare cu firma BAYER A.G., două produse denumite comercial SINTOSEPT AoP şi SINTOSEPT HQ a căror prezentare a făcut obiectul simpozionului.

La această manifestare au participat reprezentanţi ai Ministerului Sănătăţii, ai Inspectoratelor de Poliţie Sanitară din majoritatea oraşelor din ţară, ai spitalelor din Bucureşti şi din multe oraşe din ţară, ai institutelor abilitate cu testarea produselor dezinfectante ca: Institutul de Igienă, Sănătate Publică, Servicii de Sănătate şi Conducere, Institutul pentru Controlul de Stat al Medicamentului şi Cercetării Farmaceutice, Institutul Cantacuzino.

Programul simpozionului a fost structurat în patru lucrări şi anume:

- Câteva elemente privind folosirea produselor dezinfectante în unităţile cu paturi din Municipiul Bucureşti, dr. Valeria Bărbulescu - Inspectoratul de Poliţie Sanitară şi Medicină Preventivă Bucuresti;
- Profilul toxicologic al substanţelor active BAYER, experienţa firmei BAYER în domeniul produselor de dezinfecţie, dr. Otto Exner - Divizia Produselor Organice - Bayer - Leverkusen;
- Detergenţi - dezinfectanţi tip SINTOSEPT destinaţi dezinfecţiei suprafeţelor tari, instrumentarului medical şi decontaminării mâinilor., dr. ing. Rodica Stoica, farm. Lucian Harles, ing. Ioana Dicu, ing. Cristina Borlescu - SINTOFARM S.A. Bucureşti.
- Aspecte şi rezultate privind testarea eficacităţii dezinfectantului SINTOSEPT AoP, biol. Rodica Popa, biol. Gabriela Bălan, biol. Elena Ghiţescu, dr. Doina Domocoş - Institutul de Igienă, Sănătate Publică, Servicii de Sănătate şi Conducere, Bucureşti.

În prima lucrare, dr. Valeria Bărbulescu a făcut o prezentare a condiţiilor impuse produselor dezinfectante şi produselor antiseptice dezinfectantele fiind produsele care distrug microorganismele (acţiune bactericidă) din mediul extern (obiecte, instrumente, pansamente), iar antisepticele fiind produse care inhibă creşterea microorganismelor (acţiune bacteriostatică) de pe ţesuturile vii prezentând şi acţiune bactericidă. Dezinfectanţii şi antisepticele trebuie să prezinte: acţiune bactericidă rapidă la concentraţii cât mai mici; activitate asupra unui număr cât mai mare de microorganisme, stabilitate şi să nu prezinte toxicitate selectivă.

Dr. Otto Exner - din partea Diviziei Produse Organice/ BAYER- a prezentat o parte din substanţele active dezinfectante din seria produselor BAYER denumite PREVENTOL R şi anume: derivaţi fenolici tip o-fenil-fenol, 2-benzil-4 clorfenol, 3-metil-4-clorofenol, clorură de benzilamoniu, care au fost utilizate în realizarea împreună cu SINTOFARM S.A. a produselor SINTOSEPT AoP şi SINTOSEPT HQ.

S-a prezentat mecanismul de acţiune, efectele bacteriostatice şi bactericide asupra speciilor de bacterii grampozitive, gramnegative inclusiv microbacterii şi pseudomonade, viruşi (hepatită, S.I.D.A, herpes) a produselor tip PREVENTOL R. Substanţele au fost studiate şi din punct de vedere toxicologic. S-au prezentat de asemenea rezultatele testelor de mutagenitate, de oncogenetică, de embriotoxicitate şi rezultatele studiilor de farmacocinetică şi studiile ecologice (biodegradare şi ecotoxicitate).

În lucrarea SINTOFARM S.A. s-au prezentat cercetările efectuate în vederea realizării produselor de tip dezinfectanţi-detergenţi destinaţi scopului propus prin studierea influenţei variaţiei componentelor asupra structurii coloidale şi asupra proprietăţilor dezinfectante şi antiseptice. Domeniul lichidelor izotrope cu stabilitate mare în limite largi de temperatură şi concentraţie s-a determinat prin studierea diagramelor ternare de faze.

Testele microbologice pentru evidenţierea efectelor bactericide s-au efectuat de către:

- Institutul de Igienă şi Sănătate Publică: Laboratorul de Combatere şi Prevenire a Bolilor transmisibile şi Igienă Spitalicească;
- Institutul pentru Controlul de Stat al Medicamentului şi Cercetării Farmaceutice: Laboratorul Tehnică şi Organizare Farmaceutică şi Laboratorul de Microbiologie;
- Laboratorul Bayer OC-M/GF Materialschutz, Uerdingen, Krefeld. Produsele SINTOSEPT AoP şi SINTOSEPT HQ prin structura lor complexă (de 6-7 componente) prezintă un spectru bactericid larg, concomitent cu putere mare de spălare.

În lucrarea colectivului Institutului de Igienă, Sănătate Publică, Servicii de Sănătate şi Conducere, biol. Gabriela Bălan a prezentat rezultatele testelor bactericide ale produsului SINTOSEPT AoP asupra a şase tulpini de germeni prin metoda suspensiilor în contact, rezultate pe baza cărora produsul s-a introdus în fabricaţie.

Opiniile participanţilor, care au folosit produsele, au subliniat importanţa simpozionului deoarece cunoaşterea aprofundată a proprietăţilor unor produse dezinfectante şi antiseptice este fundamentală pentru folosirea adecvată şi obţinerea eficienţei maxime.

Participanţii la simpozion au manifestat interes şi receptivitate pentru folosirea acestor produse în spitale,cămine, şcoli şi alte colectivităţi.

Ţinând seama de profilul societăţii comerciale SINTOFARM S.A., participanţii la simpozion au sugerat ideea dezvoltării domeniului de dezinfectanţi şi antiseptice prin extinderea sortimentelor.

Produsele SINTOSEPT AoP şi SINTOSEPT HQ au fost avizate de Ministerul Sănătăţii, Direcţia Generală a Medicinei Preventive şi au intrat în fabricaţie la SINTOFARM S.A. pe baza unui contract BAYER-SINTOFARM S.A.

Relaţii privind condiţiile de livrare a produselor SINTOSEPT AoP şi SINTOSEPT HQ se pot lua de la:

SINTOFARM S.A.
Str. Ziduri între vii, nr. 22
72293 Bucureşti, sector 2
Telefon: 635 05 40/226
Fax: 250 24 41

RODICA STOICA

# Recenzie

R. Moţoiu, **Ingineria Calităţii**, Ed. Chiminform Data S.A. Bucureşti, 1994, (590 pagini, 193 figuri, 113 tabele, 302 titluri bibliografice)

Autorul, ing.Radu Moţiu, membru în registrul EOQ/ EFQM al consultanţilor în managementul calităţii, expert al International Trade Center al UNCTAD-GATT, prezintă în stilul şi spiritul acestor organizaţii europene modul în care problematicile calităţii sunt văzute şi abordate în ţările industrial dezvoltate.

Până azi, în România, literatura tehnică în domeniul calităţii se limita, cu predilecţie, la câteva teme din care "statistica" era un subiect favorit. "Ingineria calităţii", însă., tratează subiectul în ansamblul său, în spiritul lucrărilor lui Juran, Feigenbaum ş.a. Cititorul va descoperi în lucrare, alături de prezentarea multitudinii de metode specifice domeniului (ce şi cum se poate face cu ele), numeroase exemple şi studii de caz din realitatea tuturor ţărilor lumii, facând lectura atractivă şi convingătoare.

Noutatea adusă de autor este reliefarea legăturii dintre diferitele metode, a felului în care acestea trebuie înţelese, folosite ca şi rolul managementului pentru a transforma "CALITATEA" în RESURSA şi INVESTIŢIE PROFITABILĂ. Cunoaşterea de către autor a realităţii şi mentalităţii româneşti, face să se simtă că volumul este adresat cititorului român, la nivelul general al inginerilor, dar cu precădere celor activi în domeniul calităţii, ca şi managerilor la toate nivelurile, şi studenţilor indiferent de domeniul de activitate: chimie, mecanică, electricitate, produse alimentare etc.

Cuprinsul lucrării este împărţit în patru părţi + anexe.

Partea I - Perceperea calităţii - prezintă ansamblul problemelor prin prisma mentalităţii moderne şi a cerinţelor economiei de piaţă, ce transformă calitatea în condiţie a competitivităţii;

Partea II - Obţinerea informaţiilor asupra calităţii - într-o lumină nouă, problema aparaturii folosite pentru măsurări şi control;

Partea III - Prelucrarea informaţiilor asupra calităţii - prezintă metodele folosite, cu precădere cele statistice, la nivelul agreat de corpul ingineresc;

Partea IV - Sistemul calităţii- discută aspectele aplicării în practică a metodelor calităţii pe toată durata de viaţă a unui produs sau serviciu, ca şi managementul progresului permanent;

Anexe - cuprind gama de tabele necesare aplicării metodelor statistice descrise, ca şi lista Directivelor CEE referitoare de calitate, o noutate editorială la noi.

*Mesajul sugerat de autor prin publicarea volumului este acela că ingineria calităţii este arta de a face "bine" de prima dată şi de fiecare dată .*

Preţul atrăgător la care este pusă în vânzare ediţia se datorează generoasei contribuţii a Fundaţiei SOROS, ca şi a unor companii având anunţuri în cuprinsul cărţii.

"Ingineria calităţii" este o carte bine venită, la timp apărută, nouă şi cu noutăţi. Are şansele de a deveni o carte de referinţă.

M. BÂZU


RADU MOTOIU

Editura CHIMINFORM DATA S.A.

În luna septembrie a apărut la Chiminform Data S.A. cartea "*Ingineria Calităţii*", autor Radu Moţoiu, pe care o puteţi procura la preţul de 4800 lei, de la editura:

**Chiminform Data S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, tel.: 637 65 00/16; fax: 312 31 60**

# Recenzie

**A.PAVEL. Recipiente-butelii. Cercetare.Proiectare. Execuţie. Încercare. Exploatare. Securitate tehnică. Avarii.** Ploieşti, Editura Imprimex, 1994, 309 p., 59 fig., 57 tab., 85 ref. bibl., ISBN 973-06405-5-9.

În lumea modernă, civilizată sau hipercivilizată, oricare dintre formele activităţii umane (industriale, agricole, economice, meşteşugăreşti, ştiinţifice, casnice, medicale, militare, ecologice etc.) implică containerizarea şi ermetizarea, cu multiplele lor alternative, ceea ce face inevitabilă - practic - utilizarea de recipiente-butelii, metalice sau nemetalice, cu destinaţii dintre cele mai variate. Se exemplifică, în acest sens, recipientele-butelii pentru gaze (comprimate, lichefiate sau dizolvate sub presiune), buteliile având funcţia rezervoarelor de combustibil, buteliile de injecţie şi de pornire ale motoarelor cu ardere internă, buteliile care funcţionează ca separatoare de ulei, buteliile cu rol de acumulatoare hidraulice sau hidropneumatice, recipientele-butelii ale stingătoarelor de incendii (presurizate numai în momentele folosirii ca atare), recipientele-butelii destinate aeronavelor, hidronavelor şi altor vehicule aerospaţiale sau hidrospaţiale, recipientele-butelii din sistemul materialului rulant al căilor ferate, recipientele-butelii pentru apă carbogazoasă (inclusiv autosifoanele), buteliile pentru aparatele de respirat (inclusiv cele de scufundare) şi pentru echipamentele similare etc. Deşi numărul de recipiente-butelii, aflate în circuitul economiei naţionale dintr-o ţară, este de ordinul de la multe mii până la zeci de milioane, problematica privindu-le proiectarea tehnică, execuţia uzinală, încercarea de rezistenţă şi etanşeitate, exploatarea tehnologică, securitatea tehnică şi prevenirea avariilor încă nu a fost reunită într-o lucrare tehnică, cu fundamentare ştiinţifică, de sine stătătoare. O oarecare excepţie, cu extindere de regulament tehnico-legal, o constituie doar prescripţiile tehnice ale organismelor de supraveghere tehnică de tipul Inspecţiei pentru cazane, recipiente sub presiune şi instalaţii de ridicat (ISCIR), care, în România, au indicativele C 2, C 3, C 4, C 5, C 15 şi C 27.

Această lucrare, elaborată pe baza studiilor, cercetărilor, expertizelor şi experienţei inginereşti ale autorului, efectuate şi acumulate în decursul ultimelor două decenii, de asemenea prin valorificarea câtorva recente surse de informare bibliografică, are caracter monografic şi este structurată în cinci capitole.

Primul capitol, introductiv, delimitează şi precizează conceptul de recipient-butelie pentru gaze comprimate, detaliază problematica actuală privind materialul de bază şi costurile corespunzătoare, de asemenea proiectarea tehnică, execuţia uzinală, transportarea, exploatarea tehnologică şi supravegherea tehnică specifică şi, în final, sintetizează încercările şi cercetările experimentale publicate recent în unele periodice tehnico-ştiinţifice din străinătate.

Indicatorii de capacitate portantă ai recipientelor-butelii, normaţi sau încă nenormaţi, în număr de nouă, se definesc, se determină, se examinează şi se interpretează în cel de-al doilea capitol, valorile lor recomandate precizându-se în mod distinct. Analizându-se dependenţa tehnică de timp a regimului de presurizare interioară cu intensitate monoton crescătoare, se pune în evidenţă presurizarea tehnic elastică şi, de asemenea, cea tehnic inelastică. Într-un asemenea context, se procedează la calculul, corelarea şi prescrierea coeficienţilor de siguranţă (factorilor de securitate) corespunzători, unele dintre valorile în discuţie fiind consolidate prin aplicaţii numerice.

Capitolul al treilea este dedicat, în totalitatea sa, preceptelor cedării disruptive a recipientelor-butelii presurizate la interior hidraulic sau pneumatic. Prima parte a capitolului studiază efectele energiei acumulate elastomecanostatic în recipientele-butelii nominalizate, fundamentând un algoritm de analiza energetică şi un algoritm de analiza dinamică. Analizându-se şi interpretându-se rezultatele numerice, în corelare cu echivalenţele energetice, se reuşeşte conturarea scenariului unei potenţiale avarii catastrofale. Partea a doua a capitolului studiază parametrii distrugerii disruptive a recipientelor tehnologice şi recipientelor-butelii presurizate la interior, respectiv energia disponibilizată prin destinderea mediului - gazos sau lichid - presurizat în recipient, geometria fragmentelor zburătoare de tip proiectil (FZP), viteza şi distanţa de bătaie ale FZP, predictia extinderii zonelor cu periculozitate datorită FZP ş.a.

Cel de-al patrulea capitol sintetizează experienţa internaţională, de altfel nu prea vastă, în domeniul determinărilor teoretico-experimentale privind capacitatea portantă a recipientelor-butelii presurizate la interior, în principal fiind vizată oboseala mecanică oligociclică, pe de o parte şi tenacitatea la fracturare, pe de altă parte. Referitor la oboseala mecanică oligociclică, determinările experimentale s-au efectuat pe stand, fiind precedate de tensometrarea electrorezistivă a zonei ogivate cu ştuţ, iar determinările analitice au implicat analiza tensiunilor mecanice prin metoda elementului finit (MEF) şi calculul la oboseală prin metoda codului ASME, respectiv prin metoda simplificată a Mecanicii Fracturării. Referitor la riscurile de cedare prin fracturare, determinările experimentale s-au efectuat pe recipiente-butelii reale, de fabricaţie curentă, calculul

tenacității la fracturare fiind validat, finalmente, prin intermediul analizei distrugerii buteliilor cu defecte (intruse) prin fracturare.

Ultimul capitol, al cincilea, expertizează în detaliu trei cazuri reale, practice, de distrugeri disruptive, cu efecte brizante, ale unor recipiente-butelii și anume: explozia unei butelii de oxigen, așa-zisa explozie a unei butelii de clorură de metil și distrugerea brizantă a unei baterii mobile de recipiente-butelii pentru alimentarea autovehiculelor și tractoarelor cu gaz metan comprimat (gaze de sondă comprimate). Prin expertizare tehnică deosebit de calificată și competentă, în cele trei cazuri nominalizate s-au delimitat circumstanțele evenimentelor cu exactitate, s-au analizat și precizat cauzele (potențiale, reale, determinante, favorizante) corespunzătoare și, de fiecare dată, s-au formulat condițiile, restricțiile, modalitățile manageriale etc. de prevenire și/sau evitare a unor evenimente similare. O mențiune aparte se cuvine celui de-al treilea caz de avarie, extrem de distrugătoare (cinci victime umane și imense pagube materiale), pentru expertizarea căreia a fost necesară realizarea unui vast program de cercetare tehnico-științifică, teoretică și experimentală, cu rezultate - reiterate în lucrare - prezentând caracter de noutate, dintre care se relevă: energia elastomecanostatică acumulată în recipiente-butelii înseriate baric și efectele sale energodinamice; presiunile de limită care restricționează capacitatea portantă a recipientelor-butelii; examinarea distructivă a materialelor de bază aflate în operă sub forma recipientelor-butelii înseriate baric; testarea distructivă, pe stand, a unor recipiente-bute[illegible]

Cuprinzând un mare volum de date și informații tehnice de primă necesitate și utilitate, redate tabelar și /sau ilustrate grafic ori fotografic, lucrarea se adresează tuturor deținătorilor și utilizatorilor de recipiente-butelii, de asemenea factorilor și agenților implicați în cercetarea, proiectarea, execuția, repararea, valorificarea și manipularea de recipiente-butelii cu destinații dintre cele mai diferite.

Autorul lucrării, doctor în inginerie mecanică și profesor universitar titular la Universitatea "PETROL-GAZE" din Ploiești - Departamentul de Fiabilitate și Securitate Industrială, a consacrat peste trei decenii studiilor și cercetărilor în domenii-cheie ale Mecanicii Aplicate și Ingineriei Tehnologice, cu reverberații în petrol, petrochimie, chimie, termoenergetica nucleară și clasică etc. A elaborat aproape 1 000 de lucrări de specialitate (articole tehnico-științifice, comunicări științifice, conferințe, manuale universitare, cursuri postuniversitare, monografii și tratate tehnice, brevete de invenții etc.), cele mai multe dintre acestea fiind publicate în periodice din țară (Revista de Chimie; Studii și Cercetări de Mecanică Aplicată; Petrol și Gaze; Mine,Petrol și Gaze; Construcția de Mașini; Standardizarea Română ș.a.) și străinătate (Rusia, Franța, Germania, Anglia), în culegerile de comunicări ale unor simpozioane, conferințe sau congrese (Germania, Cehoslovacia, Rusia, ONU, România), sub formă de opere editoriale indigene etc. Dintre lucrările publicate în țară, unele au fost solicitate - la nivel universitar - în Argentina, Canada, Anglia, Spania ș.a. Opere editoriale de referință: *Elastostabilitatea recipientelor cilindrice* (premiul "Traian Vuia" al Academiei Române, 1983) și *Stabilitatea recipientelor* (1985); *Mandrinarea mecanică* (1982); *Elemente de inginerie mecanică pentru petrochimie* (1981); *Siguranța în funcționare a utilajelor petrochimice* (3 vol., 1987 și 1988); *Protecția antiexplozivă a instalațiilor tehnologice* (2 vol., 1989 și 1993); *Fiabilitatea aparaturii tehnologice petrochimice* (1984); *Fiabilitatea și securitatea instalațiilor petrochimice* (1992); *Surse și riscuri de avarie în petrol-petrochimie-chimie* (3 vol., 1993 și 1994) etc.

D. POPESCU

REVISTA DE CHIMIE

Redacția: CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoș Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

# PRODPLAST S.A.

Produce şi comercializează toată gama de compounduri PVC granulate, tehnopolimeri armaţi cu fibră de sticlă şi cu umpluturi minerale, folii, filme, saci, sacoşe şi pungi din polietilenă, ţevi şi tuburi din PVC rigid, furtunuri din PVC, repere auto, o gamă variată de bunuri de larg consum obţinute prin injecţie, matriţe, duze, capete de extrudere şi calibroare.

***Nu ezitaţi să ne contactaţi, noi fiind deschişi la orice formă de colaborare în scop de afaceri.***

**PRODPLAST S.A.**
**Str. Ziduri Moşi nr. 23, Sector 2, 73342 - Bucureşti**
**Telefon: (01) 635.16.00**
**Telefax: (01) 312.78.45**
**Telex: 11759**



**REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1995**
**LA PUBLICAŢIILE**

# REVISTA DE CHIMIE
## materiale plastice

***Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial***

ABONAMENTE LA:
**CHIMINFORM DATA S.A.:**Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6
Telefon: (01) 637-65-00/22 sau (01) 637-25-93;
Telefax: (01) 312-31-60;
Cont virament: 301.45.07.01 la Banca Comercială Română, Filiala sector 6

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

# REVISTA DE CHIMIE

## materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

*Subscriptions can be made at the following address:*
*CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60*

*Subscription price :US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
*US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice*

# Your Business Partner is:

**"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.**

## MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

## COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

**70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6**
**ROMÂNIA**
**Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991**
**Registered CCI J/40/5755/1991**

# METTLER TOLEDO

## *Vă oferă:*

**Balanţe analitice**

**Microbalanţe**

**Balanţe tehnice**

- Accesorii pentru determinarea densităţii la solide şi lichide
- Posibilitate de conectare la calculator

*Preţuri accesibile!*

**Termobalanţe**

Determină umiditatea (pierderea de apă) prin uscare în cuptor cu infraroşu

***prin:***

**O.F. SYSTEMS S.R.L.**

Str. AL. ŞERBĂNESCU nr. 25
(fostă BUJORULUI)
Bl. 7N, Et. 2, Sector 1
P.O.B. 52 - 5
Tel.:40-1-212.07.27
40-1-212.10.69
40-1-212.10.70

Fax:40-1-212.08.31